Postverlagsort Würzburg 2

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

BEGRÜNDET VON A. BERLINER UND C. THESING

UNTER BESONDERER MITWIRKUNG VON
ERICH v. HOLST

HERAUSGEGEBEN VON
ERNST LAMLA

BEIRAT:
J. BARTELS · E. BEDERKE · H. BROCKMANN · P. TEN BRUGGENCATE · C. W. CORRENS · H. v. FICKER
R. GRAMMEL · O. HAHN · R. HARDER · M. HARTMANN · W. HEISENBERG · K. HENKE · A. KUHN
M. v. LAUE · H. MARTIUS · R. W. POHL · H. REIN

ORGAN DER MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTEN
ORGAN DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER NATURFORSCHER UND ÄRZTE

SPRINGER-VERLAG / BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

40. JAHRGANG **HEFT 8** (ZWEITES APRILHEFT) **1953**

INHALT:

Seite

AUFSÄTZE.

Über den photochemischen Primärakt und die anschließende erste Dunkelreaktion der Photosynthese. (Fortsetzung.) Von G. O. SCHENCK 229

KURZE ORIGINALMITTEILUNGEN.

Ein Kunstgriff zur unmittelbaren Erkennung der Polarisation des Himmelslichtes. Von E. WÖHLISCH 238
Zur Lichtemission eines kondensierten Vakuumfunkens hoher Stromdichte. Von H. GREINER 238
Leitfähigkeit der Ionosphäre und erdmagnetische Gezeiten. Von I. LUCAS 239
Der Einfluß eines elektrischen Feldes auf einen dauernd erregten Phosphor. Von F. MATOSSI 239
Über eine Wachstumsfront von Zn- und Cd-Kristallen. Von F. BLAHA 240
Vorläufige Mitteilung über die Kristallstruktur des Silbersulfimids $Ag_3(NSO_2)_3 \cdot 3\,H_2O$. Von K. R. ANDRESS und K. FISCHER 240
Über die Struktur des K_2NiF_4. Von D. BALZ 241
Spuren von Alkali als Grund für die Hemmung der $\beta \rightarrow \gamma$-Umwandlung des Ca_2SiO_4. Von E. THILO und H. FUNK . . . 241
Die Titration aromatischer Nitroverbindungen in wasserfreien Lösungsmitteln. Von H. BROCKMANN und E. MEYER . . . 242
Thioalanin (α-Aminothiopropionsäure) als Vertreter der Klasse der Thioaminosäuren. Von TH. WIELAND und D. SIEBER 242
Synthese der α-D-Polyglutaminsäure. Von V. BRUCKNER, J. KOVÁCS und K. KOVÁCS 243
Ein weiterer Beitrag zur Strukturermittlung der nativen D-Polyglutaminsäure. Von V. BRUCKNER, J. KOVÁCS und I. KANDEL 243
Die quantitative Bestimmung von Mutterkornalkaloiden auf Papierchromatogrammen. Von M. PÖHM und L. FUCHS. . 244
Verbesserung des Trennungseffektes bei der Papierchromatographie durch die Formgebung des Papierstreifens. Von F. REINDEL und W. HOPPE 245
Papierchromatographischer Nachweis einer ATP-ähnlichen Verbindung bei chlorophyllhaltigen Pflanzen. Von W. SIMONIS und L. SCHWINCK 245
Zur biologischen Oxydation von Oxalsäure. Von E. ABEL . . 246
Zur Frage der Bindung des Calciums an Serumproteine II. Von R. KLEMENT, M. STREHLE und H. GROSS. 246
Über die Lokalisation der Aristolochiasäure im Samen von Aristolochia Clematitis L. Von H. GÄNSHIRT 247
Untersuchungen über Antibiotika aus höheren Pflanzen. VIII. Mitteilung. Die Heilpflanzen des MATTHIOLUS. Von A. G. WINTER und L. WILLEKE 247
Ein Beitrag zur günstigen Beeinflussung schlecht resorbierbarer Implantate durch Umspritzung mit Hyaluronidase. Von K. W. SCHAUMKELL 248
Über die Zuverlässigkeit des Nachweises der Kornblume (Centaurea cyanus L.) in der Späteiszeit. Von G. WAGENITZ . 249

(Fortsetzung des Inhaltsverzeichnisses auf Seite 2)

Kosmische Strahlung

Vorträge gehalten im Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen. Zweite Auflage. Von L. Biermann, P. Budini, J. Buschmann, M. Deutschmann, E. Freese, K. Gottstein, R. Hagedorn, W. Heisenberg, F. G. Houtermans, H. Jahn, G. Lüders, R. Lüst, W. Macke, H. M. Mayer, P. Meyer, G. Molière, R. Oehme, K. Ott, W. Paul, F. Sauter, A. Schlüter, K. Symanzik, M. Teucher, C. F. v. Weizsäcker, K. Wirtz, B. Zumino. Herausgegeben von Professor Dr. **Werner Heisenberg**, Direktor des Max-Planck-Instituts für Physik, Göttingen. Mit 256 Abbildungen und 1 Tafel. VIII, 620 Seiten. 1953. Ganzleinen DM 78.—

Inhaltsübersicht: Einführung: Übersicht über den heutigen Stand der Kenntnisse von der kosmischen Strahlung. — **Die Herkunft der kosmischen Strahlung:** Einfluß des Erdmagnetfeldes. Empirische Daten über die Primärkomponente. Zeitliche Schwankungen. Die Entstehung der Höhenstrahlung. — **Nukleonen und π-Mesonen:** Die Nukleonenkomponente in der Atmosphäre. „Sterne" in photographischen Platten. Durchdringende Schauer (Zählrohr- und Nebelkammermessungen). Stöße in Ionisationskammern. Empirisches über Eigenschaften der π-Mesonen. π^0-Mesonen und γ-Strahlung. Theorie der Explosionsschauer. Kaskaden im Atomkern. Kernverdampfungen in Photoplatten. Theorie der Verdampfungsprozesse bei Kernexplosionen. Neutronen in der Atmosphäre. Schwere instabile Teilchen. — **μ-Mesonen:** Historisches. Ältere Untersuchungen. Masse des μ-Mesons. Zerfall und Einfang der μ-Mesonen. Theorie des μ-e-Zerfalls und des μ-Einfangs. Kernstöße schneller μ-Mesonen. μ-Mesonen in der Atmosphäre. Kosmische Strahlung unter Grund. — **Elektronen-Lichtquantenkomponente:** Überblick über die Elektronen-Lichtquantenkomponente. Die Einzelprozesse der Elektronen und Lichtquanten. Ergebnisse der Kaskadentheorie. Empirisches über Elektronen und Photonen. Direkte Paarerzeugung durch Elektronen. — **Das Zusammenspiel der Komponenten:** Qualitativer Überblick. Theorie der Nukleonenkaskade. Die Entwicklung der Nukleonen-Mesonenkomponente in der Atmosphäre. Allgemeine Theorie der Elektronen-Photonenkaskade. Die Entwicklung der Elektronen-Photonenkomponente in der Luft. Experimentelles über große Luftschauer. Eindimensionale Theorie der großen Luftschauer. Winkel- und räumliche Verteilung der Elektronenkomponente der großen Luftschauer. **Anhang:** Die theoretischen Grundlagen für Streuung und Bremsung geladener Teilchen. Streuung und Bremsung energiereicher Elektronen. Die Durchführung und Auswertung von Messungen in kernphotographischen Emulsionen. Ergänzungen zur Theorie der Elektronen-Photonenkaskade und der großen Luftschauer. Klassische Feldtheorie der Mesonen. Quantisierte Feldtheorie der Mesonen. Formeln, Tabellen und Kurven. — **Verzeichnis der Abkürzungen und Formelzeichen. — Literatur- und Sachverzeichnis.**

SPRINGER-VERLAG / BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

Begründet 1913 von *A. Berliner* und *C. Thesing*. 1934/35 herausgegeben von *H. Matthée*, 1936—1944 herausgegeben von *F. Süffert*, 1945—1949 herausgegeben von *A. Eucken*.

Beilage: „Mitteilungen der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte".

Bildet die Fortsetzung der „Naturwissenschaftlichen Rundschau". Begründet 1886 und bis 1912 (Jahrgang 27) herausgegeben von *J. Bernstein, V. Meyer, B. Schwalbe, W. Sklarek* u. a. Braunschweig, F. Vieweg & Sohn.

Organ der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte und Organ der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften, (seit 1948) Organ der Max-Planck-Gesellschaft.

Die **„Naturwissenschaften"** erscheinen zweimal monatlich. Bestellungen nimmt jede Buchhandlung, in den Westzonen auch jedes Postamt entgegen. Preis vierteljährlich 15.— DM, für das einzelne Heft 3.— DM, zuzüglich Postgebühren. Die Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte erhalten die Zeitschrift im Abonnement mit einem Nachlaß von 20 %. Für Studierende der Naturwissenschaften ermäßigt sich der Bezugspreis auf vierteljährlich 11.25 DM zuzüglich Zustellgebühren. Lieferung läuft weiter, wenn nicht vier Wochen vor Quartalsschluß abbestellt wird. Der Bezugspreis ist im voraus zahlbar.

Nachdruck: Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Sonderdrucke: Den Verfassern von Originalbeiträgen und Kurzen Originalmitteilungen stehen 75 Exemplare kostenfrei zur Verfügung.

Anzeigen werden von der Anzeigenabteilung des Verlages (Berlin W 35, Reichpietschufer 20 [Britischer Sektor], Tel. 249251) angenommen. Die Preise wolle man unter Angabe der Größe und des Platzes erfragen.

Vertriebs-Vertretung im Ausland:
Lange, Maxwell & Springer Ltd., 242 Marylebone Road, London N. W. 1

Springer-Verlag
Berlin · Göttingen · Heidelberg

Redaktionelle Hinweise.

I. Allgemeines.

1. Bei der Einsendung von Manuskripten an „Die Naturwissenschaften" bittet die Redaktion die Herren Autoren, stets im Auge zu behalten, daß die Zeitschrift in erster Linie den Wünschen und Interessen des weiten Kreises ihrer Leser zu dienen hat und daß daher ihnen gegenüber Sonderwünsche der Herren Autoren in bezug auf Inhalt, Form und Umfang ihrer Veröffentlichung zurücktreten müssen, falls die Redaktion dies für erforderlich hält.

2. Vor allem bittet die Redaktion, von der Einsendung von Aufsätzen Abstand zu nehmen, die nur für einen eng begrenzten Leserkreis verständlich und von Interesse sind und die daher in einer Fachzeitschrift ihren richtigen Platz haben. Ausnahmen bilden knapp gefaßte Schilderungen der Ergebnisse eben fertiggestellter Arbeiten; für diese ist die Rubrik „KOM" („Kurze Originalmitteilungen") vorgesehen. Wegen Platzmangels sind allerdings auch hier gewisse Einschränkungen nötig. In bezug auf den Inhalt: Angenommen werden können nur wirklich wichtige Arbeiten (z. B. keine bloßen Analogiearbeiten). In bezug auf den Umfang: Im Durchschnitt kann für eine einzelne KOM nur der Raum einer Spalte (etwa 1000 Silben) zur Verfügung gestellt werden.

3. Die KOM erscheinen „unter ausschließlicher Verantwortung der Autoren". Eine wissenschaftlich-kritische Stellungnahme der Herausgeber zu ihrem Inhalt erfolgt nicht. Die Redaktion prüft lediglich, ob ein genügendes Allgemein-Interesse vorliegt.

4. „Kurze Originalmitteilungen" aus dem englischen und französischen Sprachgebiet können in der Originalsprache veröffentlicht werden.

II. Spezielle Hinweise.

Alle Sendungen und Zeitschriften sind zu richten an:

Redaktion der Naturwissenschaften,
(20b) Göttingen, Theaterplatz 10, Fernsprecher 3371.

In sämtlichen Fällen erhalten die Autoren eine Bestätigung über das Eintreffen von Manuskripten sowie über deren Annahme oder Ablehnung. In den Aufsätzen sind seltene und nur einem kleinen Leserkreis verständliche Fachausdrücke nach Möglichkeit zu vermeiden oder in einer Fußnote kurz zu erläutern. Literaturzitate sind fortlaufend zu numerieren; die angeführten Arbeiten werden dann in einem Literaturverzeichnis am Schluß der Arbeit zusammengestellt. Bei Erläuterung des Textes durch Figuren ist überflüssiger Aufwand zu vermeiden. Figurenvorlagen für Strichätzungen sind so sorgfältig herzustellen, daß nach ihnen ohne weitere Rückfragen Reinzeichnungen angefertigt werden können. Diese werden zur Zeitersparnis den Autoren im allgemeinen nicht vorgelegt, sondern seitens der Redaktion kontrolliert.

Photographische Abbildungen (Autotypien) können gebracht werden, soweit sachlich erforderlich. In vielen Fällen läßt sich jedoch das Wesentliche durch eine (leichter reproduzierbare) Zeichnung ebenso gut zeigen.

Korrekturen.

Die Autoren der Aufsätze, Berichte und Buchbesprechungen erhalten eine Fahnenkorrektur, deren umgehende Erledigung und Rücksendung erbeten wird.

Bei den KOM wird zur Beschleunigung des Erscheinens die Korrektur von Text und Abbildungen von der Redaktion besorgt, soweit nicht der Autor bei Einsendung des Manuskriptes ausdrücklich den Wunsch äußert, diese Arbeit selbst vorzunehmen. Bei KOM ohne Figuren soll hierdurch das Erscheinen innerhalb 4 Wochen nach Eingang bei der Redaktion ermöglicht werden.

Besprechungsexemplare.

Es wird gebeten, von der unverlangten Zusendung von Büchern, besonders kleineren Broschüren und Zeitschriften-Heften, abzusehen und zunächst eine Anfrage an die Redaktion zu richten, die dann von sich aus Exemplare anfordern wird. — Für die Rückgabe unverlangter Sendungen kann keine Gewähr übernommen werden.

Fortsetzung des Inhaltsverzeichnisses von Seite 1

Seite

Über die Beziehungen zwischen Temperatur-Akklimatisation und Hitzeresistenz bei eurythermen und stenothermen Fischarten (Squalius cephalus L. und Trutta iridea W. Gibb.) Von G. Keiz 249

Über die Reaktion des Blutbildes nach Injektion unspezifischer Reizkörperpräparate. Von E. Spode 250

Dietary requirement of molybdenum by the rat. Von E. C. de Renzo 251

Über die Röntgenstrahlenempfindlichkeit der menschlichen Netzhaut. Von H. Bornschein, R. Pape und J. Zakovsky 251

BESPRECHUNGEN.

Handbuch der Mikroskopie in der Technik. (Ref.: F. Firbas) 251

M. Burger, Bacterial Polysaccharides. (Ref.: H. Brockmann) 252

N. A. de Bruyne and R. Houwink, Adhesion and Adhesives. (Ref.: H. v. Wartenberg) 252

R. Fabry, Bodenuntersuchungen im Gelände. (Ref.: Scheffer) 252

Farbenphotographie und Farbenfilm

Wissenschaftliche Grundlagen und technische Gestaltung. Von Dr. **Werner Schultze**, Ludwigshafen. Mit einem Geleitwort von Professor Dr. John Eggert, Photographisches Institut der Eidgenössischen T. H. Zürich. Mit 162 Abbildungen und 2 Tafeln. VII, 318 Seiten. 1953. Ganzleinen DM 48.—

Inhaltsübersicht: **A. Überblick über die historische Entwicklung und den augenblicklichen Stand der Farbenphotographie. — B. Allgemeine Grundlagen der farbenphotographischen Verfahren. — C. Systematik der Verfahren. — D. Die wissenschaftlichen und technischen Probleme der Farbenphotographie. — E. Sonderaufgaben der Farbenphotographie.**

SPRINGER-VERLAG / BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

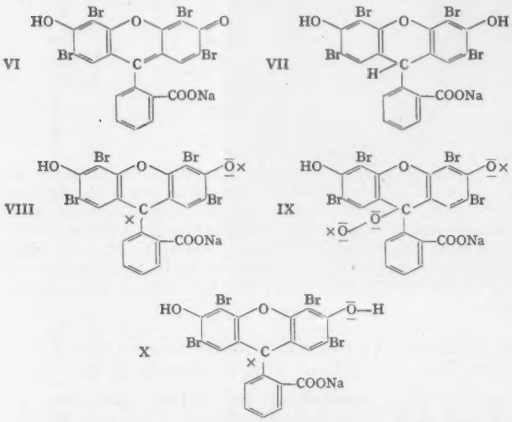
Jahrgang 40 Heft 8 (Zweites Aprilheft) 1953

Über den photochemischen Primärakt und die anschließende erste Dunkelreaktion der Photosynthese.

Von G. O. SCHENCK, Göttingen. (Fortsetzung.)

7. *Auffindung und Eigenschaften der phototrop-isomeren Diradikale.*

Um die Reaktion von $Sens^{rad}$ mit O_2 in all ihren möglichen Einzelheiten zu verstehen, bedarf es der Kenntnis der Chemie phototrop-isomerer Diradikale. Diese nahm ihren Ursprung von meinem Wunsch, durch eine Formel für das durch Photoisomerisierung aus Eosin (Na-Salz VI) entstehende $Sens^{rad}$ sowohl dessen Fähigkeit dehydrierend zu wirken als auch die Affinität gegenüber O_2 zu erklären. Dies erschien mir möglich in der Formel eines unter Aufspaltung eines π-Elektronenpaares und Umlagerung der verbliebenen Doppelbindungen in das im Leuko-Eosin (VII) vorliegende System entstandenen „phototrop-isomeren" Diradikals VIII, das als O-Radikal dehydrierend wirken und als C-Radikal O_2 anlagern sollte.



Wie jedoch Formel VIII erklärt, kann die Anlagerung von O_2 nur zu einem instabilen Produkt der Zusammensetzung $Sens^{rad} \cdots O_2$ etwa der Art IX führen, da die Ausbildung eines stabilen zyklischen Peroxyds oder sonstigen Oxydationsproduktes wegen des Fehlens einer zweiten C-Radikalstelle und aus sterischen Gründen nicht möglich ist. Das labile $Sens^{rad} \cdots O_2$ zerfällt daher in exothermer Reaktion (k_5) in $Sens_{norm} + O_2$, soweit nicht der in besonderer Weise gebundene Sauerstoff durch geeignete Akzeptoren unter Bildung von AO_2 und $Sens_{norm}$ abgefangen wird.

Ist kein O_2 zugegen, so tritt die dehydrierende Wirkung des O-Radikals in Formel VIII in den Vordergrund. Unter Aufnahme eines H-Atoms entsteht zunächst das Semichinon X, das dann vermutlich, da für das hier vorliegende C-Radikal eine solche Dehydrierungswirkung kaum erwartet werden kann, durch Disproportionierung zweier X zu Eosin (VI) + + Leuko-Eosin (VII) führt.

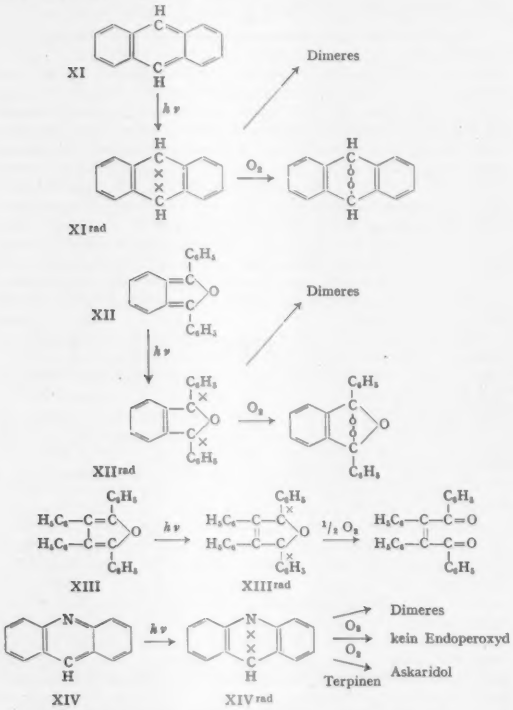
Um die Richtigkeit dieser Vorstellung zu beurteilen, haben wir eine Reihe von Konsequenzen geprüft und in überraschendem Umfange bestätigt gefunden. Zunächst schien es zweckmäßig, nach phototrop-isomeren Diradikalen mit gleichartigen Radikalqualitäten zu suchen und durch das Studium solcher „Reinformen" das Verständnis der bei den Sensibilisatoren zu erwartenden „Mischformen" mit verschiedenartigen Radikalqualitäten vorzubereiten. Phototrop-isomere Diradikale mit gleichartigen C-Radikalqualitäten waren nun auf Grund der obigen Überlegungen als reagierende Zwischenstoffe der Photoreaktionen der Acene, Isobenzofurane und Furane zu vermuten. Im Falle der o- und p-Chinone erwartete ich phototrop-isomere Diradikale mit gleichartigen O-Radikalqualitäten. Schließlich sollte die Photoreaktivität des Benzophenons auf eine „Mischform" mit C-Radikal und mit O-Radikalqualitäten zurückgeführt werden.

Zur Erklärung der photochemischen Reaktionen mit O_2 ist von präparativ arbeitenden Chemikern, erstmals wohl von A. SCHÖNBERG [40] und von CH. DUFRAISSE [41] fast gleichzeitig für das Rubren, die plausible Annahme gemacht worden, daß durch Absorption von Lichtquanten Diradikalformen oder „Di-yl-" Zustände der Molekeln ausgebildet würden. Ihre Existenz konnte damals jedoch nicht nachgewiesen werden. Deshalb wurde diese Vorstellung unter dem Eindruck magnetochemischer Untersuchungen von E. MÜLLER [43] und I. MÜLLER-RODLOFF [42], des Studiums der Absorptionsspektren durch CH. DUFRAISSE [44] und I. HOUPILLART sowie reaktionskinetischer Untersuchungen von H. GAFFRON [12b], E. J. BOWEN und F. STEADMAN [45] und von W. KOBLITZ und H. J. SCHUMACHER [46] wieder verlassen. Ähnliches gilt für die denkbare Formulierung eines photochemisch gebildeten Diradikals des Benzophenons, an deren Stelle A. SCHÖNBERG [47] die polare Struktur bevorzugt.

Die in den zitierten Arbeiten gegen die Annahme photochemisch gebildeter Diradikale vorgebrachten Argumente können heute nicht mehr aufrecht erhalten werden. Die reaktionskinetischen Befunde sind einer mit unseren neuen Vorstellungen übereinstimmenden Deutung zugänglich [48]. Vor allem fehlte damals eine angenäherte Vorstellung von der Lebensdauer der „Diradikalzustände", da der reaktionskinetisch erschließbare Zusammenhang mit dem phosphoreszenzfähigen Anregungszustand [36], [31] nicht bekannt war. G. N. LEWIS [49] und M. H. KASHA haben dann die bei intensiver Bestrahlung auch auf Grund unserer Theorie zu erwartenden Abweichungen vom BEERschen Gesetz und das Auftreten neuer Absorptionsbanden gesehen. Auf Grund ihrer spektroskopischen Untersuchungen vermuten sie eine Identität des „phosphorescent state" mit dem „triplet"- oder „biradical-state". Den hiernach zu erwartenden Paramagnetismus konnten dann in einem ersten und bisher einzigen Falle 1945 G. N. LEWIS [50] und M. CALVIN an Fluoreszein, das in erstarrter Borsäure intensiv belichtet wurde, beobachten; der Effekt wurde durch O_2 gestört. G. N. LEWIS und Mitarbeiter haben jedoch einen Zusammenhang ihrer Befunde mit den reagierenden Zwischenstoffen photochemischer Reaktionen weder diskutiert, noch konnte ein solcher auf Grund ihrer Experimente allein hergestellt werden. Vermutet wurde dies jedoch in einer folgenden Arbeit von M. CALVIN und G. D. DOROUGH [51]. Wie neu die im folgenden zu schildernden Vorstellungen sind, ergibt sich unter anderem aus der kritischen Monographie von TH. FÖRSTER [21], aus dem umfassenden Werk von E. I. RABINOWITCH [1a, b], einer Zusammenfassung über die Photoreaktionen der Acene von A. ETIENNE [52] und einer Reihe weiterer neuerer Arbeiten von C. H. BAMFORD und M. J. S. DEWAR, E. J. BOWEN, J. WEISS und G. S. EGERTON [22].

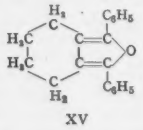
a) Photoreaktionen der Acene, Isobenzofurane und Furane. Verallgemeinerung des Sensibilisatorbegriffes.

Betrachten wir nun die Photoreaktionen der Acene [z.B. Anthracen (XI)], Isobenzofurane [z.B. 1,3-Diphenylisobenzofuran (XII)] und Furane [z.B. Tetraphenylfuran (XIII)], so finden wir als charakteristisches gemeinsames Merkmal die durch Belichtung erlangte Affinität gegenüber O_2, die zur Bildung von Endoperoxyden, von Peroxyden oder deren Umwandlungsprodukten führt. Belichtet man jedoch in Abwesenheit von O_2, so beobachtet man anders als bei Eosin und den Chinonen keine Dehydrierungswirkungen, wohl aber die vermutlich aus sterischen Gründen auf die einfachsten Glieder der Acen- und Isobenzofuranreihe beschränkte Photodimerisation. Da die Photoaffinität gegenüber O_2 sich auch dann zeigt, wenn wie bei Tetraphenylfuran usw. eine Abspaltung von H-Atomen ausgeschlossen ist, liegt nach obigen Beobachtungen die Vermutung einer durch Photoisomerisierung entstandenen C-Radikalqualität nahe. Damit in Einklang können in den Beispielen die denkbaren phototrop-isomeren Diradikale (XI^{rad}, XII^{rad}, XIII^{rad}) nur als C-Radikale formuliert werden, und es fügt sich hier auch völlig ein, daß Acridin (XIV) zwar ein Photodimeres bildet, aber wegen der zu erwartenden nur einen C-Radikalqualität (in XIV^{rad}) zur Bildung eines Endoperoxyds nicht befähigt ist.



Es muß jedoch noch der Beweis der selbständigen Existenz der hier vermuteten phototrop-isomeren Diradikale geführt werden, wozu ähnlich wie bei den Farbstoffen verschiedene Reaktionen der vermuteten kurzlebigen Zwischenstoffe in Konkurrenz zueinander reaktionskinetisch untersucht werden müssen. Einen Ansatz hierzu fanden wir in unserer Aussage: „Für die Sauerstoffübertragung ist die O_2-Affinität von $Sens^{rad}$ Voraussetzung". Wenn also die Acene, Isobenzofurane und Furane O_2-affine phototrop-isomere Diradikale liefern, so sollten diese analog wie bei Eosin O_2 zu unsymmetrischen Verbindungen vom Typ $Sens^{rad}O_2$ addieren und auf geeignete Akzeptoren übertragen können. Dies sollte nur dann unmöglich sein, wenn die wenig wahrscheinliche symmetrische Addition von O_2 an das phototrop-isomere Diradikal stattfindet.

Unsere Experimente bestätigen die erwartete Verallgemeinerung des Begriffes der O_2-übertragenden Sensibilisatoren. Auch solche Verbindungen wie Acene und Furane, die bei Belichtung unter O_2 stabile Endprodukte (Endoperoxyde usw.) liefern, sind zur Übertragung von O_2 auf Akzeptoren befähigt, wobei zugleich ihre eigene Oxydation hintangehalten wird. Bereits das gelbe 4,5,6,7-Tetrahydro-1,3-diphenyl-isobenzofuran (XV), also ein tetrasubstituiertes Furan, vermag bei Belichtung O_2 auf α-Terpinen zu übertragen, wobei die normale Photoxydation des Furanderivates stark inhibiert wird. Nach den geschilderten Beobachtungen ist es nur konsequent, aus der Photodimerisation des Acridins auf ein phototrop-isomeres Diradikal XIV^{rad} als reagierenden Zwischenstoff zu schließen. Auf Grund der hierin zu erwartenden einen C-Radikalqualität wird man trotz Ausbleibens der Endoperoxydbildung eine O_2-Affinität erwarten. Dieser Erwartung entsprechend fanden wir Acridin als brauchbaren Photosensibilisator der Askaridolsynthese [8].



Das als Inhibitor der Photoreaktionen von Eosin, Methylenblau und anderen bewährte Cyclooctatetraen eignet sich für den gleichen Zweck offenbar in den Fällen ausschließlich vorhandener C-Radikalqualitäten nicht, weshalb andere für die Kinetik geeignete Inhibitoren noch gefunden werden müssen. Wegen der fehlenden Möglichkeit der Verallgemeinerung haben wir die Untersuchung der mit der Photooxydation konkurrierenden Dimerisation noch zurückgestellt.

b) Photoreaktionen der Chinone; Entdeckung der Photoaddition von o-Chinonen an SO_2.

Wie schon lange bekannt, wirken Chinone (z.B. Anthrachinon, Phenanthrenchinon XVI) bei Belichtung stark dehydrierend und gehen dabei selbst in die entsprechenden Hydrochinone, z.B. XVII über [54a]. Als H-Donatoren sind primäre und sekundäre Alkohole, Äther, Pinakone, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol oder Cymol sowie zahlreiche andere Verbindungen geeignet. Die Chinone benehmen sich demnach unter dem Einfluß des Lichtes in der für O-Radikale, z.B. XVI^{rad}, zu erwartenden Weise. Das heißt, sie zeigen dann Qualitäten von Halogenatomen, mit denen sie die Fähigkeit, als Elektronakzeptoren dehydrierend zu wirken, gemeinsam haben. Daher können sie Reaktionsketten starten, die nach dem RH-Schema ablaufen. Dies geschieht, indem sie, z.B. im Falle der Reaktion von Toluol mit O_2 durch Dehydrierung zu Benzyl, Radikale erzeugen. Diese können in Abwesenheit von O_2 als Dimerisate, z.B. Dibenzyl aus Toluol, vorgefunden werden. Die Dehydrierung durch belichtete Chinone wird durch O_2 nicht gehemmt; hiernach liegt keine Photoaffinität gegenüber

AUS UNSEREM FERTIGUNGSPROGRAMM: LABORZENTRIFUGEN

PIROUETTE

Hochleistungs-Laborzentrifuge für präparative Aufgaben
mit stufenloser Drehzahlregelung und Wasserkühlung
Maximal 14500 – 15000 UpM = 26000 g
Größtes Fassungsvermögen 6 x 65 cm³ oder 20 x 16 cm³

Die Ausweitung der Anwendungsverfahren in Forschung und Industrie hat für die Schleudertechnik ständig steigende Anforderungen mit sich gebracht. Insbesondere auf den Gebieten der Kolloide, der Eiweißkörper wie Viren, Enzyme und Seren, der Protozoen und Bakterien werden für präparative Arbeiten qualifizierte Laborzentrifugen hoher Trennschärfe bei großem Fassungsvermögen verlangt. Eine weitere gewichtige Forderung ist die der Temperaturkonstanz im Schleudergut während des Zentrifugierens zur Vermeidung störender Konvektionen und aus physiologischen Erfordernissen der lebenden Eiweißsubstanz. Darüber hinaus werden von der Virus- und Blutforschung Betriebstemperaturen in der Nähe und unterhalb des Eisschmelzpunktes verlangt. Die Anwendung der Kälte in der Zentrifugentechnik ist somit unabweisbar geworden.

Als Prototyp für präparative Arbeiten hat sich mehr und mehr die Winkelzentrifuge herausgestellt. Ihre Vorteile liegen in rascher Sedimentation, kleinem Leistungsbedarf, geringem Temperaturanstieg infolge kleiner Luftreibung, guter Wärmeübertragung für Kühlzwecke, einfachem Aufbau und Betriebssicherheit selbst bei hoher Werkstoffbeanspruchung.

Unter Berücksichtigung aller Forderungen aus der Praxis und unter Benutzung langjähriger Erfahrungen im Bau von Labor- und Ultrazentrifugen hat die PHYWE AG Göttingen zwei neue Hochleistungs-Laborzentrifugen herausgebracht, die »PIROUETTE« und in Weiterentwicklung die »EISPIROUETTE«. Beide Geräte stellen Spitzenerzeugnisse der neuesten Entwicklung dar, die sich in den Laboratorien der Forschung und der chemischen Großindustrie bewährt haben. Sie arbeiten mit beliebigen, stufenlos regelbaren Betriebsdrehzahlen bis zu etwa 15000 Umdrehungen in der Minute und überdecken somit bei höchster Normalbeschleunigung und großem, variablem Fassungsvermögen den gesamten, für Laborzentrifugen üblichen Drehzahlbereich. Beide Zentrifugen sind transportabel und beeinträchtigen infolge ihrer ausgezeichneten Laufeigenschaften in keiner Weise empfindliche Laboratoriumsarbeiten wie Mikroskopieren, Wägen oder Spektroskopieren. Sie arbeiten mit Wechselstrom 220 Volt, 40 bis 60 Perioden. Für abweichende Spannungen werden Transformatoren geliefert.

Die »PIROUETTE« ist eine Tischausführung. Sie arbeitet mit Wasserkühlung. Bei Maximaldrehzahl hält sie mit einer Kühlwassertemperatur von +9° C eine konstante Temperatur des Schleudergutes von +25° C.

Die »EISPIROUETTE« ist in Gemeinschaft mit der Gesellschaft für LINDE'S Eismaschinen Maschinenfabrik Sürth entwickelt worden. Ihre tiefste Betriebstemperatur liegt bei −12° C. Die Betriebstemperatur steigt mit wachsender Drehzahl an, so daß bei Maximaldrehzahl ±0° C gehalten werden.

Das Zentrifugenprogramm der PHYWE AG Göttingen enthält weitere Laborzentrifugen sowie Ultrazentrifugen für präparative und analytische Zwecke.

EISPIROUETTE

Hochleistungs-Laborzentrifuge für präparative Aufgaben
mit stufenloser Drehzahlregelung und Kühleinrichtung
Maximal 14000 – 14500 UpM = 25000 g
Tiefste Betriebstemperatur ± 0° bis – 12° C
Größtes Fassungsvermögen 6 x 65 cm³ oder 20 x 16 cm³

Beachtenswerte Eigenschaften unserer Laborzentrifugen der

PIROUETTEN-REIHE

1. Hohe Leistungsfähigkeit und Trennschärfe.
2. Ungewöhnlich ruhiger und geräuscharmer Lauf.
3. Dynamische Selbststabilisierung des Rotors.
4. Stehende Anordnung des Rotors mit guter Zugänglichkeit von oben her.
5. Großes Fassungsvermögen in wenigen Einsatzbechern (Rotor I).
6. Unterteilung des Schleudergutes in zahlreiche Einzelproben (Rotor II).
7. Konstante Betriebstemperaturen auch bei längeren Laufzeiten.
8. Wirkungsvolle Kühlung mittels Wasser oder Kälteaggregat.
9. Stufenlose Drehzahlregelung für beliebige Betriebsdrehzahlen.
10. Reichhaltige Ausstattung mit Meßapparaturen.
11. Zeitschaltuhr für abgemessene Schleuderzeiten.
12. Belastungskontrolle und Sicherheitsschaltung des Antriebsmotors.
13. Elektrische Bremsung ausgelöst durch Zeitschaltuhr und Handbetätigung.
14. Freilauf und langsames Herabregeln bei empfindlichem Schleudergut.
15. Leichte Transportmöglichkeit.
16. Bequeme Aufstellung ohne Fundamente und Bauten.
17. Ansprechende Form und gediegene Ausführung.
18. Einfache Handhabung.
19. Erprobte Betriebssicherheit.
20. Geringe Betriebskosten.

Eine Übersicht über unser Zentrifugen-Programm geben die Druckschriften

C 28 d/52 »SILENTO RAPID« Laborzentrifuge max. 5500 UpM.

U 5 d/52 »PIROUETTE« Hochleistungs-Laborzentrifuge max. 15000 UpM.

U 6 d/52 »EISPIROUETTE« Hochleistungs-Laborzentrifuge max. 14500 UpM. mit Kühleinrichtung.

U 4 d/52 »ULTRAZENTRIFUGE« für präparative und analytische Aufgaben max. 50000 UpM.

und andere.

Zahlreiche Referenzen stehen zur Verfügung.

PHYWE AG · GÖTTINGEN
Fabrik wissenschaftlicher Apparate und Laboreinrichtungen
Fernruf 6393 · Postfach 102 · Drahtwort: PHYWE Göttingen

U 7 d/52

Druck: PHYWE AG Göttingen

Porto
zahlt
Empfänger

Absender:

Name:

.....

Hochschule:

.....

Institut:

.....

Firma:

.....

Ort:

.....

Straße:

.....

(möglichst Stempel)

WERBEANTWORT

PHYWE AG

Abteilung Ultrazentrifugen

GÖTTINGEN

Postfach 102

Es wird gebeten um
kostenlose Übersendung folgender Prospekte:

C 28 Laborzentrifuge »SILENTO RAPID«
U 5 Laborzentrifuge »PIROUETTE«
U 6 Laborzentrifuge »EISPIROUETTE«
U 4 ULTRAZENTRIFUGE

unverbindliche Ausarbeitung eines Angebotes:

Laborzentrifuge »SILENTO RAPID«
Laborzentrifuge »PIROUETTE«
Laborzentrifuge »EISPIROUETTE«
ULTRAZENTRIFUGE für präparative Aufgaben
ULTRAZENTRIFUGE für analytische Aufgaben.

Nichtgewünschtes bitte streichen.

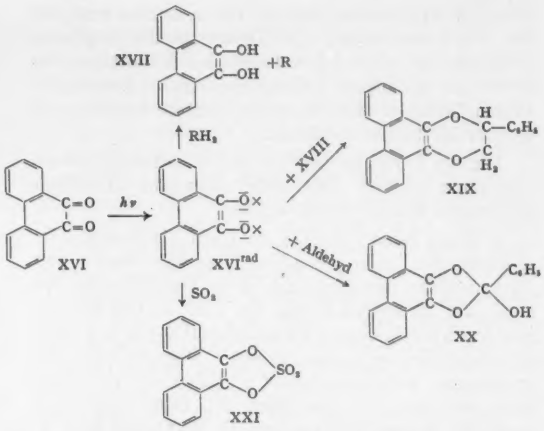
.....

Datum Unterschrift

O_2 vor. Dementsprechend verstehen wir nun, daß sich o- und p-Chinone als Photosensibilisatoren der von uns untersuchten Diensynthesen mit O_2 als nicht geeignet erweisen.

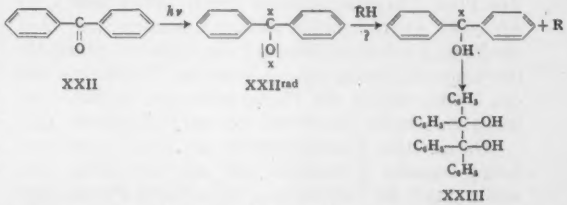
Zahlreiche o-Chinone, selbst Benzil, lassen sich nach A. SCHÖNBERG [*53*] photochemisch an bestimmte Doppelbindungen addieren, wodurch Derivate des Dioxens (z. B. XIX) entstehen. Auffällig ist dabei, daß das bei der normalen DIELS-ALDER-Reaktion so bewährte Maleinsäureanhydrid sich hier als ungesättigte Komponente nicht eignet, daß vielmehr die ausgesprochen „radikal-empfindlichen" Olefine wie Styrol (XVIII), as-Diphenyläthylen usw. besonders glatt addiert werden.

Bemerkenswert ist ferner die von H. KLINGER [*54b*] entdeckte Photoaddition der o-Chinone an Aldehyde (z. B. Benzaldehyd), die nach A. SCHÖNBERG [*55*] zu zyklischen Derivaten von Ortho-carbonsäuren wie XX führt.



Auf Grund der geschilderten chemischen Eigenschaften belichteter Chinone ist die Bildung phototrop-isomerer Diradikale mit O-Qualitäten zu vermuten. Um die Richtigkeit meiner Vorstellungen zu prüfen, habe ich folgendes experimentum crucis ausgedacht: Da nach K. F. BONHOEFFER [*56*] SO_2 mit Chloratomen, nicht aber mit Chlormolekeln, zu Sulfurylchlorid reagiert, sollten die phototrop-isomeren Diradikale der Chinone auf Grund ihrer angenommenen Halogen-Atomqualität eine Affinität gegenüber SO_2 aufweisen. Aus sterischen Gründen war jedoch nur im Falle der o-Chinone die Ausbildung stabiler SO_2-Photoadditionsprodukte zu erhoffen. Entsprechend dieser Erwartung entdeckten wir die überraschend glatt erfolgende Photoaddition des Phenanthrenchinons und zahlreicher anderer o-Chinone an SO_2 [*57*] zu den interessanten Cyclosulfaten vom Typ XXI, während die Photoaddition von SO_2 an Acene, wie ebenfalls erwartet, nicht eintritt. Die Auffindung der neuen Reaktion unterstreicht den heuristischen Wert der Vorstellung von den phototrop-isomeren Diradikalen als den reagierenden Zwischenstoffen auch der Photoreaktionen der Chinone.

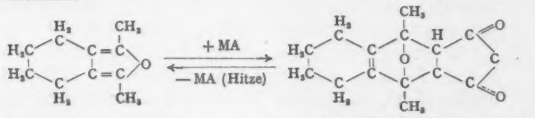
In den aromatischen Ketonen von der Art des Benzophenons (XXII) finden wir wie bei den Chinonen die Fähigkeit, bei Belichtung dehydrierend zu wirken. Das denkbare phototrop-isomere Diradikal (XXII^{rad}) des Benzophenons ist jedoch sowohl ein O-Radikal als auch ein C-Radikal. So läßt sich die unter gleichzeitiger Dimerisierung erfolgende Bildung des Benzpinakons XXIII aus Benzophenon erklären, die bei Belichtung in einem als H-Donator dienenden Lösungsmittel eintritt [*58*]. Diese Reaktion erfolgt jedoch nur im neutralen bis sauren Milieu, während durch Zusatz von Alkalialkoholat die Bildung des Benzhydrols zur Hauptreaktion wird [*59*]. Über den Chemismus dieser Reaktionen sind nähere Einzelheiten noch nicht bekannt.



c) Phototrop-isomere Diradikale und Photolumineszenz; Synthese einfachster photolumineszierender Furane.

Bei der Diskussion der möglichen Reaktionen von Sens^{rad} hatte ich auf Grund reaktionskinetischer Überlegungen geschlossen, daß Sens^{rad} als eine Molekel im phosphoreszenzfähigen Anregungszustand anzusprechen sei. Dies muß nun allgemein für die phototrop-isomeren Diradikale gelten. Wie schon daraus hervorgeht, daß die Phosphoreszenz bei den untersuchten guten Photosensibilisatoren die langsamste Reaktion ist, darf man nicht unbedingt aus einem Fehlen beobachtbarer Photolumineszenz schließen, daß keine phototrop-isomeren Diradikale gebildet werden. Diese könnten vielmehr in besonders gelagerten Fällen anderweitig, wie z. B. bei den Chinonen, chemisch wegreagieren, bevor es zu einer nachweisbaren Photolumineszenz kommt.

Für den Zusammenhang zwischen phototrop-isomeren Diradikalen und Phosphoreszenz spricht noch die Auffindung rein aliphatisch substituierter photolumineszierender Furane. Wenn die direkte photochemische Autoxydation des 2,5-Dimethylfurans im photochemischen Primärakt über ein phototrop-isomeres Diradikal erfolgt, so sollte die farblose Verbindung zur Photolumineszenz im UV.-Bereich befähigt sein. Dieser Erwartung entsprechend fand ich an einigen nur aliphatisch tetrasubstituierten Furanen [*60*] bei Anregung mit einer Analysenquarzlampe eine intensive violette Photolumineszenz. Diese Verbindungen, z. B. das 1,3-Dimethyl-4,5,6,7-tetrahydro-isobenzofuran (XXIV), sind im Lichte O_2-empfindlich und liefern mit Maleinsäureanhydrid in der Kälte nicht photolumineszierende Addukte, z. B. XXV, aus denen durch thermische Zersetzung die ursprünglichen photolumineszierenden Verbindungen regeneriert werden können.



Violette Photolumineszenz — XXIV Keine Photolumineszenz — XXV

Alle hier geschilderten Beobachtungen vereinigen sich in einem in sich geschlossenen Bilde zum Beweise

der selbständigen Existenz phototrop-isomerer Diradikale als der reagierenden Zwischenstoffe der von uns untersuchten photochemischen und insbesondere photosensibilisierten Reaktionen und lassen den großen Gültigkeitsbereich der experimentell gewonnenen neuen Anschauungen erkennen. Damit ist zugleich auch die von G. N. LEWIS [*49*] und Mitarbeitern vermutete Identität des phosphoreszenzfähigen Anregungszustandes mit dem Triplettzustand bewiesen, die im Falle des Fluoreszeins bereits durch die Beobachtung des Photo-Paramagnetismus durch LEWIS und CALVIN [*50*] wahrscheinlich gemacht worden war. Auf die Möglichkeit einer Deutung der relativen Stabilität der besprochenen phototrop-isomeren Diradikale sowie des Unterschiedes der Photoreaktionen aliphatischer und aromatischer Ketone sei hier nur hingewiesen [*61*].

Die gezeigte Mannigfaltigkeit der Reaktionen phototrop-isomerer Diradikale läßt klar erkennen, daß weder durch die Feststellung eines Photo-Paramagnetismus, oder den Nachweis einer Phosphoreszenz, noch durch spektroskopische Methoden, z.B. das Studium der durch intensive Belichtung bewirkten Änderung der Absorptionsspektren, noch etwa mit derzeitigen theoretischen Kenntnissen eine befriedigende Beschreibung der Eigenschaften phototrop-isomerer Diradikale *im Hinblick auf photochemische Reaktionen* möglich ist. *Unsere Bemühungen richten sich daher auf eine systematische Chemie des phosphoreszenzfähigen Anregungszustandes.*

8. Die Eigenschaften des aus $Sens^{rad}$ und O_2 entstehenden unbekannten Zwischenproduktes.

Aus den eingangs geschilderten reaktionskinetischen Befunden geht hervor, daß $Sens^{rad}$ durch Umsetzung mit O_2 ein kurzlebiges unbekanntes Zwischenprodukt liefert, das mit A unter Bildung von $AO_2 + Sens_{norm}$ reagieren kann, und dessen stationäre Konzentration während der Belichtung mit abnehmender Konzentration von A zunimmt. Wie ein Vergleich verschiedener Akzeptoren (z.B. α-Terpinen und α-Pinen) unter sonst gleichen Bedingungen lehrt, reagieren manche Akzeptoren (z.B. α-Pinen) mit dem unbekannten Zwischenprodukt erst nach einer Reihe erfolgloser Stöße, wobei jedoch die für die Bildung von AO_2 erfolglosen Stöße mit A das unbekannte Zwischenprodukt unverändert lassen. Da dieses aber wegen seiner extremen Kurzlebigkeit ebensowenig wie $Sens^{rad}$ in Substanz faßbar ist und daher nicht mit den klassischen Methoden der Konstitutionsermittlung aufgeklärt werden kann, muß gedanklich und experimentell in gleicher Weise wie bei den phototrop-isomeren Diradikalen vorgegangen werden.

Bei der Formulierung des unbekannten Zwischenproduktes sind folgende Möglichkeiten zu berücksichtigen:

1. $Sens^{rad} + O_2$ liefert ein Anlagerungsprodukt $Sens^{rad}\cdots O_2$, wie dies auf Grund der C-Radikalqualitäten der angeregten Sensibilisatoren vermutet wurde.

2. $Sens^{rad}$ gibt seine Anregungsenergie an O_2 und liefert $Sens_{norm}$ und eine energiereichere, chemisch anders als O_2 reagierende Modifikation des Sauerstoffs, die als O_2^* bezeichnet sei.

3. $Sens^{rad}$ gibt etwas Stoffliches, z.B. ein Elektron, ein H-Atom oder Radikal usw. an O_2 ab.

4. $Sens^{rad}$ nimmt etwas von O_2 auf; dies könnte nur ein Elektron sein und ist daher bereits wegen der fehlenden Reaktionsbereitschaft der belichteten Chinone gegenüber O_2 auszuschließen.

Aus der Mannigfaltigkeit der von uns untersuchten Photosensibilisatoren ergibt sich, daß im Falle 3 nur noch an die Möglichkeit der Abspaltung eines Elektrons, bereits aber nicht mehr eines H-Atoms gedacht werden kann. Es muß also zwischen den Fällen 1, 2 und 3 mit der Bildung von O_2^- (im Sinne von J. WEISS [*18*]) entschieden werden.

Einen Ansatzpunkt hierzu liefert die Kinetik. Ist das mit A reagierende kurzlebige Zwischenprodukt wie in den Fällen 2 und 3 von der Art des Sensibilisators unabhängig, so sollte bei der O_2-Übertragung durch verschiedene Sensibilisatoren stets der gleiche Wert für $\beta = k_5/k_3$ gefunden werden. Im Falle 1 sollte dagegen durch Variation des Sensibilisators sowohl k_5 als auch k_3 und damit auch das Verhältnis k_5/k_3 verändert werden. Für N-Acetyl-furfurylamin als Akzeptor fanden wir [*34*] nun bei Eosin den doppelten Wert für β gegenüber dem bei Methylenblau ermittelten. Nach einer sorgfältigen Diskussion der möglichen Fehlerquellen (auch der rechnerischen Ermittlung von β) können wir diesen Befund aber noch nicht als beweisend ansehen und müssen die weitere Verfeinerung unserer Methoden abwarten.

Für die Formulierung des unbekannten Zwischenproduktes können aber auch zahlreiche chemische Argumente herangezogen werden.

1. Wenn $Sens^{rad}$ (Fall 3) an O_2 ein Elektron abgibt, so müßte die Tendenz von $Sens^{rad}$ zu dehydrieren, verstärkt werden, wie dies auch in der Formulierung von M. R. COE als Dehydrierung von OH^- zu OH-Radikal zum Ausdruck kommt, auch sollte das O_2^--Radikal ebenfalls dehydrierend wirken können. Dagegen weist das unbekannte Zwischenprodukt im Gegensatz zu $Sens^{rad}$ keine derartigen Eigenschaften auf. Dem entsprechen auch die Beobachtungen von O. WARBURG und V. SCHOCKEN [*14a*]. "We have tried many substances as reductants in our system but none equaled thiourea. Even substances such as hydrochinone, which are easily oxidized by many oxidants, could not be photooxidized at all. Thus, Sheppard's discovery of the specific reactivity of certain sulfur compounds proved as important in photooxidation as in photography."

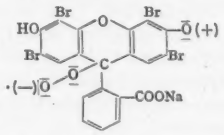
2. Gegen die Vorstellung (Fall 3), daß $Sens^{rad}$ ein Elektron an O_2 abgebe, spricht das Fehlen der in einem solchen Falle in Abwesenheit von O_2 zu erwartenden Hydrierung (z.B. von Chinonen oder Olefinen) durch $Sens^{rad}$ (selbst nicht bei Acenen und Furanen).

3. Nach den bei der Bildung von Hydroperoxyden von uns beobachteten Regelmäßigkeiten geht bei der photosensibilisierten Reaktion mit O_2 dem Eintritt des Sauerstoffs keine Dehydrierung des Akzeptors voraus (im Gegensatz zur unsensibilisierten, nach dem RH-Schema laufenden Autoxydation) und tritt der Sauerstoff bevorzugt an verzweigten und besonders schwer an endständigen Doppelbindungen ein. Bevorzugt werden also die eher zu Ionenreaktionen bereiten Doppelbindungen gegenüber den mehr „radikal-empfindlichen" Doppelbindungen. Beim Eintritt des Sauerstoffs wird regelmäßig an dasjenige C-Atom addiert, das bei der Addition von Bromwasserstoff nach der Regel von MARKOWNIKOFF von Br^- aufgesucht wird, im Gegensatz zu der peroxydkatalysierten Addition von Br-Atom nach KHARRASH [*62*].

Nach den geschilderten Beobachtungen besteht kein Grund zur Annahme von Fall 3, und es verbleibt auf Grund chemischer Erfahrung allein plausibel die Bildung eines Additionsproduktes $Sens^{rad}\ldots O_2$ entsprechend Fall 1. Vor allem besteht aber auch nach den gezeigten mannigfaltigen chemischen Reaktionen von $Sens^{rad}$ kein Grund, ad hoc eine Sonderstellung der Reaktion mit O_2 als einer Energieübertragung zu postulieren. (Gegen die Annahme eines angeregten O_2^* bei unseren Reaktionen spräche auch dessen von KAUTSKY [*63*] angegebene Empfindlichkeit, die eine Existenz von O_2^* nur im Bereich von Drucken unterhalb von 0,001 mm zulassen.)

Versuchen wir nun die Verbindung $Sens^{rad}\ldots O_2$ im Falle des Eosins (VI) durch eine Formel angenähert richtig zu beschreiben, so kann die ursprünglich ins Auge gefaßte Formulierung eines Diradikals IX nicht befriedigen, da hier außer der auch in $Sens^{rad}$ (VIII) dehydrierend wirkenden O-Radikalqualität noch die Gruppierung $R\text{-}O_2$ als besonders elektronenaffin angesehen werden muß. Nach Überlegungen über die Abhängigkeit des Oxydationspotentials der Radikale RO_2 von R (z. B. R = Benzyl: RO_2 dehydriert Toluol; R = Triphenylmethyl: RO_2 dehydriert Toluol nicht), die hier im einzelnen nicht entwickelt werden sollen, ist es möglich, eine Diskussionsformel für $Sens^{rad}\ldots O_2$ anzugeben, die mit sämtlichen Besonderheiten der photosensibilisierten Autoxydation in Einklang steht. *Hiernach geht das beim Herantreten von O_2 an $Sens^{rad}$ zunächst zu erwartende Diradikal IX sofort unter Paarung der beiden Radikalelektronen an der am stärksten elektronaffinen RO_2-Gruppierung in das Zwitter-Ion XXVI über* [*61*]. Aus dieser Formel geht hervor, warum $Sens^{rad}$ keine Dehydrierungswirkung aufweist. Und das hier vorliegende Hydroperoxyd-Anion erklärt den bevorzugten Ort des Eintritts von O_2 bei Olefinen und Diolefinen, der mit der Annahme einer Radikalreaktion schwer zu vereinbaren wäre.

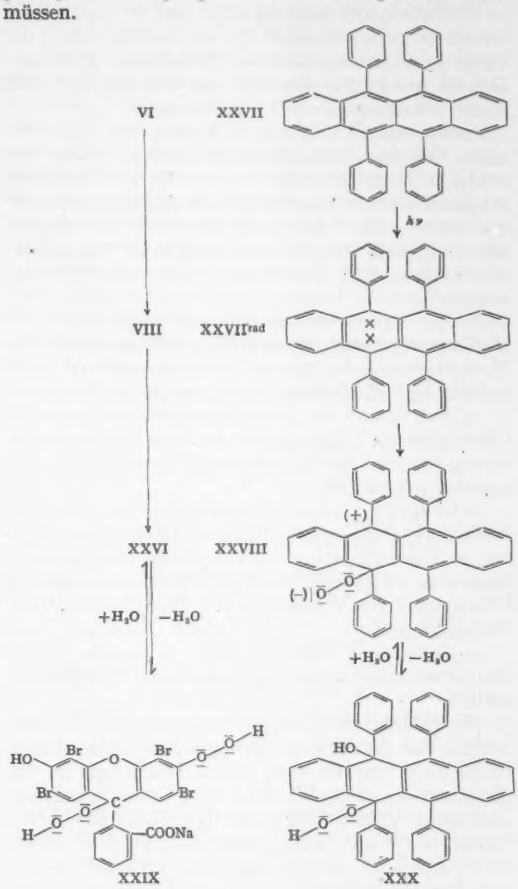
XXVI



Die für $Sens^{rad}\ldots O_2$ diskutierte polare Formel gestattet ferner eine Deutung des verschiedenartigen Benehmens mancher Sensibilisatoren, da die Ausbildung der zwitterionischen Struktur von $Sens^{rad}\ldots O_2$ von der Konstitution des Sensibilisators abhängen muß und in Übereinstimmung mit unseren Erfahrungen begünstigt sein sollte, wenn in $Sens^{rad}$ an Stelle einer O-Radikalqualität (wie in Eosin oder Erythrosin) eine N-Radikalqualität (wie in Methylenblau oder Chlorophyll) vorliegt.

Wir können uns nun auch die Reaktion von $Sens^{rad}\ldots O_2$ mit A in der Weise vorstellen, daß $Sens^{rad}\ldots O_2$ an einem C-Atom der Doppelbindung angelagert wird und dann hieraus die Abspaltung von $Sens_{norm}$ erfolgt, worauf sich das verbliebene AO_2 zu den von uns gefaßten Endprodukten AO_2 stabilisiert. Im Falle der Acene und Furane kann demnach von einem durch Absorption eines Lichtquants entstandenen phototrop-isomeren Diradikal O_2 zum Typ $Sens^{rad}\ldots O_2$ angelagert und auf eine zweite Acen- bzw. Furanmolekel wie auf einen anderen Akzeptor übertragen werden.

Liegen im Falle des Eosins (VI) und des Rubrens (XXVII) die zwitterionischen Verbindungen $Sens^{rad}\ldots O_2$ der Formeln XXVI und XXVIII vor, so werden diese sich mit den Ionen des Wassers in ein Gleichgewicht mit den Hydroperoxydbasen XXIX und XXX setzen. Im Hinblick auf die mutmaßlichen chemischen Eigenschaften dieser Hydroperoxydbasen wird man vor allem auf die bekannte Dehydrierbarkeit der Hydroperoxyde durch geeignete Elektronakzeptoren achten müssen.



C. Die Photolyse des Wassers bei der Assimilation der Kohlensäure als eine über phototrop-isomere Diradikale ablaufende Zwischenreaktionskatalyse.

1. Das Chlorophyll geht im photochemischen Primärakt in ein O_2-affines phototrop-isomeres Diradikal über.

Versuchen wir nun die Assimilation der Kohlensäure vom photochemischen Primärakt her aufzuklären, so müssen wir zunächst fragen: Bildet das Chlorophyll bei Belichtung in der lebenden pflanzlichen Zelle ein phototrop-isomeres Diradikal und wenn ja, mit welchen chemischen Eigenschaften? Für die Bildung eines phototrop-isomeren Diradikals des Chlorophylls in der Pflanze sprechen nun folgende Gründe:

a) Chlorophyllpräparate verschiedenster Herkunft, auch die aus unbehandelten Blättern durch Lösungsmittel wie Alkohole, Aceton und Pyridin erhaltenen Extrakte, vermögen als Photosensibilisatoren der von

uns untersuchten Diensynthesen mit O_2, insbesondere der Synthese des Askaridols, und der sonstigen zu Hydroperoxyden usw. führenden Umsetzungen mit O_2 zu wirken [*8*]. Sie leisten dabei das gleiche wie Eosin, Methylenblau, Rubren usw. und zeichnen sich gegenüber den Fluoreszeinen durch besonders glatt verlaufende photosensibilisierte Umsetzungen mit O_2 aus.

b) Chlorophyll ist der Photosensibilisator der Askaridolsynthese in der Pflanze [*7b, c*].

c) Chlorophyll zeigt in vitro und in vivo Photolumineszenzerscheinungen, die auf die Möglichkeit der Bildung phototrop-isomerer Diradikale hinweisen. Hierfür spricht vor allem die von KAUTSKY [*64*] entdeckte Phosphoreszenz des Chlorophylls.

Siehe dagegen aber z. B. R. LIVINGSTON [*65*]: "We have, therefore, been unable at present to use the study of phosphorescence as a method of obtaining information about possible primary reactions in photosyntheses,, und "There is no experimental evidence which supports the commonly held belief that photosensitization and fluorescence are complementary actions."

d) Die Phosphoreszenz des Chlorophylls wird nach H. KAUTSKY durch minimale Mengen O_2 gelöscht. Die Phosphoreszenz der grünen Blätter kommt erst nach vollständiger Entfernung von O_2 zur Beobachtung.

c) Auf Grund der Absorptionsspektren kann das Chlorophyll im Chloroplasten wie eine Lösung unabhängig voneinander absorbierender Einzelmolekeln betrachtet werden [*66*].

f) Chlorophyll zeigt in Abwesenheit von O_2 keine starken Dehydrierungswirkungen. Doch gehört hierher im Zusammenhang möglicherweise die durch O_2 gehemmte [*68*], durch Chlorophyll photosensibilisierte Übertragung von Wasserstoff von Phenylhydrazin auf Methylrot [*67*].

9. Chlorophyll zeigt das sog. „reversible photochemische Ausbleichen" [*69*], das durch O_2 gehemmt wird.

Die vorliegenden Beobachtungen zwingen zu dem Schluß, daß das Chlorophyll in der intakten pflanzlichen Zelle wie in vitro durch Belichtung in ein phototrop-isomeres Diradikal mit ausgesprochener chemischer Affinität gegenüber O_2 übergeht [*31*], [*36*]. Dieses $Sens^{rad}$ aus Chlorophyll (Chlorophyll^{rad}) liefert mit O_2 eine labile Verbindung vom Typ $Sens^{rad}O_2$, die nach dem oben aufgeklärten Prinzip der photosensibilisierten Reaktion auf geeignete Akzeptoren O_2 übertragen kann.

2. Die Anlagerung von Chlorophyll^{rad} an O_2 als hypothetische erste Dunkelreaktion der Photosynthese.

Aus der Aufklärung der durch Chlorophyll und andere Farbstoffe photosensibilisierten Reaktionen mit O_2 als Zwischenreaktionskatalysen folgt die Erwartung, daß das im photochemischen Primärakt der Photosynthese entstehende phototrop-isomere Diradikal wiederum nicht durch eine Energieübertragung, sondern in einer Zwischenreaktionskatalyse in den Chemismus der Assimilation eingreift. Angenommen, die zur Photosynthese führende erste Dunkelreaktion sei mit der Anlagerung von O_2 an $Sens^{rad}$ zu $Sens^{rad}O_2$ nicht identisch, so muß sie mit dieser Reaktion unter den Bedingungen der normalen Assimilation konkurrieren. Dann müßte die Photosynthese mit abnehmendem Partialdruck von O_2 gefördert werden. Zugleich müßte eine gegenüber $Sens^{rad}$ mindestens mit O_2 vergleichbar affine Substanz vorliegen, die die konkurrierende Sauerstoffanlagerung (und damit eventuell auch O_2-Übertragung wie bei der Askaridolsynthese) durch anderweitige Inaktivierung von $Sens^{rad}$ hemmt. Eine derartige Substanz, die mit O_2 vergleichbar die Photolumineszenz des Chlorophylls in den Blättern löschen müßte, ist aber offensichtlich nicht vorhanden; wird nämlich der Sauerstoff sorgfältig entfernt, so kommt die von KAUTSKY studierte Phosphoreszenz des Chlorophylls zum Vorschein. Nach unseren Beobachtungen läßt sich das Gesamtmaterial chemisch unbehandelter Blätter zur photosensibilisierten O_2-Übertragung verwenden, was ebenfalls auf die praktische Abwesenheit von Inhibitoren der diskutierten Art hinweist. Wie von O. WARBURG [*70*] neuerdings wieder bestätigt (wenn auch anders gedeutet), kommt die Photosynthese durch vollständigen Entzug des Sauerstoffs praktisch zum Stillstand.

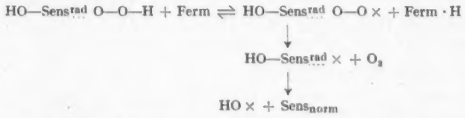
Die Notwendigkeit einer Mitbeteiligung kleinster Mengen Sauerstoff an der normalen Photosynthese wurde seit I. B. BOUSSINGAULT [*71*] und N. PRINGSHEIM [*72*] immer wieder diskutiert, ohne zu einer einheitlichen Deutung und Bewertung der verschiedenen Beobachtungen zu führen. R. WILLSTÄTTER [*73*] und A. STOLL nahmen an, daß eine reversible Anlagerung von O_2 an eine hierfür spezifisch geeignete Substanz erfolgen müsse, um die Voraussetzungen für die normale Photosynthese zu schaffen. Auf einen derartigen O_2-enthaltenden Komplex sollte nach H. KAUTSKY [*74*] die vom Chlorophyll absorbierte Energie übertragen werden. Andere Autoren stellen die Realität der Hemmung durch O_2-Mangel überhaupt in Frage, und E. I. RABINOWITCH [*75*] kommt in der Diskussion der verschiedenen Arbeiten zu dem Schluß: "None of the experiments prove that the absence of oxygen during the illumination — without previous anaerobic incubation — has an inhibiting effect on photosynthesis." In gleicher Richtung könnte die von O. WARBURG [*76*] entdeckte Verlangsamung der Photosynthese durch Überschuß an O_2 interpretiert werden.

In dieser widerspruchsvollen Situation dürfen entgegenstehende Meinungen nicht davon abhalten, die von unserem experimentell gesicherten neuen Standpunkt aus naheliegende und wohlbegründete Möglichkeit, daß eine Anlagerung von O_2 an das phototrop-isomere Diradikal des Chlorophylls als erste Dunkelreaktion der Photosynthese vom Primärakt her erfolge, zum Gegenstand einer Arbeitshypothese zu machen.

3. Arbeitshypothese der Photolyse des Wassers.

Überlegt man sich nun, wie dieses $Sens^{rad}$ O_2 in den Assimilationsvorgang eingeschaltet sein könnte, so ist von folgendem auszugehen: In einer noch unbekannten Anzahl von Schritten vom Primärakt entfernt, muß ein wasserstoffübertragendes Ferment, möglicherweise ein Cytochrom, eingeschaltet sein, das in Richtung auf die zu reduzierende Kohlensäure (bzw. deren zu reduzierende Folgeprodukte, vgl. A. A. BENSON [*77*]) Wasserstoff als Ferment-*H* überträgt, in der Richtung nach dem Primärakt hin aber (als Ferment) dehydrierend wirkt. Was könnte geschehen, wenn solch ein wasserstoffübertragendes Ferment zur Dehydrierung der Hydroperoxyd-Base (HO $Sens^{rad}$ OOH) in der Lage wäre? In diesem Falle würde sich ein Gleichgewicht einstellen zwischen dehydriertem Ferment (Ferm.) und der Hydroperoxyd-Base (HO-$Sens^{rad}$ OOH) einerseits und hydriertem Ferment (Ferm. H) und dehydrierter Hydroperoxyd-Base (HO-$Sens^{rad}$ OO×) andererseits. Verschwindet nun aber die dehydrierte Hydroperoxyd-Base durch

einen irgendwie gearteten irreversiblen Prozeß, so wäre durch ein Lichtquant *ein* Reduktionsäquivalent erzeugt worden.



Für das mögliche weitere Schicksal der dehydrierten Hydroperoxyd-Base können wir erwarten, daß der angelagerte Sauerstoff als O_2-Molekel abgespalten wird unter Zurücklassung eines neuen Radikals (HO-Sens ×), weil eine Stabilisierung der dehydrierten Hydroperoxyd-Base durch eine weitere Elektronenverschiebung in Richtung auf den radikalischen O—O-Rest aus der Farbstoffmolekel nicht mehr möglich ist. Derartige Abspaltungen von ganzen Gruppen sind nicht ohne Analogie; sie erinnern beispielsweise an die Verhältnisse bei der KOLBEschen Elektrosynthese, beim thermischen Zerfall gewisser Peroxyde, an den Silbersalzabbau von Carbonsäuren mit Br_2 und an die Abspaltung von CO aus Acylradikalen. Sehen wir nun in der Wiederherstellung des Elektronensystems von $Sens_{norm}$ die eigentliche Triebkraft der photosensibilisierten Reaktionen, so könnte das hierdurch verfügbare Potential zur Dehydrierung des Hydroxylions benutzt werden. Wir kämen damit zur thermisch irreversiblen Rückbildung von $Sens_{norm}$ und der Entstehung eines Hydroxylradikals, wodurch die Photolyse des Wassers ihre Erklärung fände. 4 OH-Radikale würden dann, z. B. über zwei Molekeln H_2O_2 und deren Zersetzung durch die Katalase, zur Entbindung von einer Molekel O_2 führen.

Hieraus ergibt sich eine Bilanz, nach der im günstigsten Falle 4 $h\nu$ 2 Molekeln H_2O in vier gebundene Reduktionsäquivalente und eine Molekel O_2 spalten.

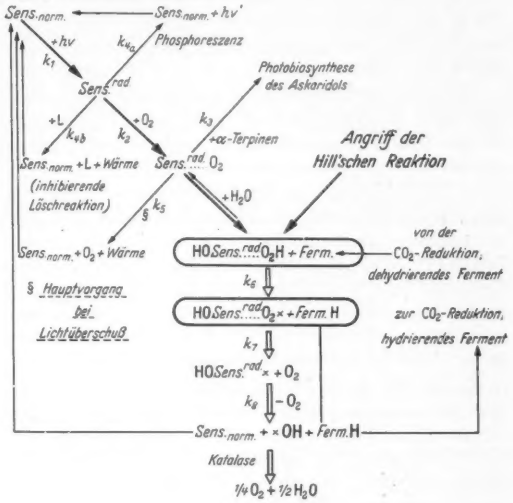
4. *Deutung der* HILL-*Reaktion als Beweisstück.*

Zur Prüfung des obigen gedanklichen Ergebnisses ist es notwendig, andere Dehydrierungsmittel an die Stelle des gedachten Fermentes zu setzen, die dann im Falle ihrer Eignung und unter der Voraussetzung, daß eine Rückreaktion, z. B. durch katalatische Entfernung des gebildeten H_2O_2, unterbunden ist, unter Entwicklung von O_2 nach obiger Bilanz photochemisch reduziert werden sollten.

Wir fanden dieses wichtige letzte Glied der Beweiskette in der unter Entbindung einer Molekel O_2 erfolgenden Photoreduktion von 4 Fe^{+++} (als Kaliumferrioxalat) zu 4 Fe^{++} in belichteten Chloroplasten, die von R. HILL bereits im Jahre 1937 [*78*] entdeckt und beschrieben wurde. Die bisher einer Deutung nicht zugängliche HILLsche Reaktion verläuft also genau nach der aus der obigen Hypothese der Photolyse des Wassers abgeleiteten Bilanz. Auch andere Dehydrierungsmittel ließen sich an die Stelle von Fe^{+++} setzen und werden nach der gleichen Bilanz photoreduziert. Als HILL-Reagentien erwiesen sich z. B. Chinon, Naphthochinon-sulfonsaures Natrium, Indophenol, Dichlorphenol-indophenol usw. geeignet; z. B. wird, wie O. WARBURG und W. LÜTTGENS [*79*] zeigten, bei der Photoreduktion von 2 Molekeln Chinon zu 2 Molekeln Hydrochinon durch isolierte Chloroplasten eine Molekel O_2 frei gemacht. Besonders aber interessiert hier im Zusammenhang, daß A. H. MEHLER 1951 [*80*] zeigte, daß auch *das Cytochrom c in gleicher Weise wie die anderen* HILL-*Reagentien unter Entbindung von* O_2 *durch belichtete isolierte Chloroplasten reduziert werden kann.*

Nach heutiger Auffassung besteht kein Zweifel, daß die Entwicklung von O_2 durch isolierte Chloroplasten im gleichen Prozeß erfolgt wie die Entwicklung des Sauerstoffs bei der normalen Photosynthese. In beiden Fällen entstammt der freiwerdende Sauerstoff, wie auch in der Hypothese gefordert, dem Wasser [*81*]. Dies wurde durch Bestimmung des Isotopenverhältnisses $O^{13}O^{16}/O^{16}O^{18}$ im Wasser und freigemachten O_2 sichergestellt.

Die Bilanz der HILLschen Reaktion konnte früher nicht gedeutet werden, da man den Ursprung des freiwerdenden Sauerstoffs in der Dehydrierung eines Peroxyds oder von H_2O_2 suchte. Daher erwartete man, daß mit der Entbindung einer Molekel O_2 nur zwei Reduktionsäquivalente (statt vier wie, beobachtet und von mir gefordert) auftreten sollten. Auch konnte kein peroxydischer Stoff, zumal nicht in der der erheblichen O_2-Entwicklung entsprechenden Menge, nachgewiesen werden. Man wird jedoch nach unserer Vorstellung während der normalen Photosynthese mit der Ausbildung einer vom Katalasegehalt der Zellen abhängigen geringen stationären Konzentration von H_2O_2 rechnen müssen.



Schema 2.

5. *Weitere Argumente für die neue Vorstellung.*

In Schema 2 habe ich die nach dem photochemischen Primärakt zur Photolyse des Wassers führenden Reaktionen in der geschilderten Folge zusammengestellt und einen Ort des Angriffs der HILL-Reagentien angegeben. Es ist aber selbstverständlich auch möglich, daß diese ohne Verletzung des hier angegebenen Prinzips an anderer Stelle der Fermentkette dehydrierend eingreifen, so daß stets das gleiche dehydrierende Ferment auf die Hydroperoxydbase bzw. $Sens^{rad}$ O_2 einwirken würde. In Übereinstimmung mit Versuchen von W. VISHNIAC und S. OCHOA [*82*] könnte dieses univalent reduzierende bzw. oxydierende Ferment von der Photolyse her durch Einwirkung auf das Tri-(oder Di-)phospho-pyridin-nucleotid die zur reduktiven Carboxylierung der Brenztraubensäure zur Äpfelsäure benötigten zwei Reduktionsäquivalente liefern. Es stünde dann dem Verschwinden *zweier*

CO_2-Molekeln die Entwicklung *nur einer* Molekel O_2 gegenüber[1]). Ebenso wird die über Hydroxylradikale zur schließlichen Entwicklung von O_2 führende Folge von Reaktionen modifizierbar sein, da ja nicht unbedingt OH-Ionen, sondern auch andere Anionen unter schließlicher Entbindung von O_2 dehydriert werden könnten.

Kann man auch in den geschilderten HILL-Reaktionen noch nicht einen vollständigen Beweis meiner Hypothese von der Photolyse des Wassers bei der normalen Photosynthese erblicken, so sprechen doch zahlreiche weitere Argumente für eine angenäherte Richtigkeit des neuen Bildes. Hiervon können nur einige Punkte erwähnt werden:

1. In Übereinstimmung mit der dem organischen Chemiker allein vorstellbaren Reduktion der Kohlensäure auf die (CH_2O)-Stufe in vier univalenten Reduktionsstufen liefern vier Lichtquanten unter Entwicklung von einem Mol O_2 die benötigten vier Reduktionsäquivalente.

2. In Übereinstimmung mit 1. werden zur Reduktion einer Molekel CO_2 zur Formaldehydstufe im optimalen Falle [*83*] vier Lichtquanten benötigt.

3. Die neue Vorstellung fügt sich widerspruchslos ein in das über die Mitbeteiligung von Fermenten an der CO_2-Reduktion erarbeitete experimentelle Material [*1a*], [*1b*].

4. Photosyntheseaktivität und Katalasegehalt stehen nicht in einem direkten Verhältnis; letzterer bestimmt nur die während der normalen Photosynthese stationäre H_2O_2-Konzentration.

5. Die praktisch wesentlich geringere Lichtausnutzung der Pflanzen erklärt sich aus der temperaturabhängigen, nicht rasch genug erfolgenden Nachlieferung des die Hydroperoxyd-Base dehydrierenden Ferments und Wegführung des dann hydrierten Ferments, auch wenn es sich hier nur um eine Elektronenübertragung handelt. Der Dehydrierungsvorgang selbst dürfte stark temperaturabhängig sein.

6. Die mit der Rückbildung des Elektronensystems von $Sens_{norm}$ gekoppelte chemische Reaktion erklärt die Ausbildung extrem hoher Oxydationspotentiale, die zur Dehydrierung von OH-Ionen zu OH-Radikalen führen können. Ähnliches dürfte, möglicherweise mittels anderer „Hilfssubstanzen" als O_2, für die Dehydrierung von Schwefelwasserstoff zu Schwefel, die weitere Oxydation von Schwefel oder Selen usw. gelten.

7. Da die Reaktion bei der auf die Dehydrierung der Hydroperoxyd-Base folgenden Rückbildung von $Sens_{norm}$ (thermisch) irreversibel verläuft, kann in den Prozeß Aktivierungswärme als chemische Energie hineingerissen werden. Wegen der echten Irreversibilität dieses Reaktionsschrittes liegen in der weiteren Folge von Reaktionen, die schließlich die Reduktion der Kohlensäure bewirken, echte „Abwärtsreaktionen" vor.

Die treibende Kraft einer jeden echten photosensibilisierten Reaktion ist nach meiner Definition die Tendenz von $Sens^{rad}$, über eine Zwischenreaktionskatalyse statt durch Strahlung den ursprünglichen energieärmsten Zustand $Sens_{norm}$ wieder herzustellen. Da zwischen $Sens_{norm}$ und $Sens^{rad}$ kein durch thermische Stöße einstellbares chemisches Gleichgewicht (auch keine Mesomerie!) besteht, erfolgt sowohl bei der photochemischen Bildung von $Sens^{rad}$ wie bei der Rückbildung von $Sens_{norm}$ eine „Ungleichgewichtsreaktion". Dies bedeutet, daß ohne Widerspruch zum zweiten Hauptsatz der Thermodynamik thermische Energie, die als Aktivierungsenergie einer derartigen Reaktion benötigt würde, in voller Höhe in chemische Energie umgewandelt werden könnte. Auf diese Weise könnten bei Temperaturen von 20° bis 30° ohne weiteres 10 bis 20 kcal thermischer Energie (pro wirksame $Nh\nu$) mobilisiert werden. Damit werden auch die Bedenken hinfällig, die von J. FRANCK [*84*] gegen die Reduktion der Kohlensäure auf die Formaldehydstufe mit nur vier Lichtquanten geäußert wurden. Photosynthetische Leistungen bzw. Sensibilisatorleistungen im Ultrarot werden nun auch hinsichtlich der Energetik verständlich.

Möglicherweise spielen (nicht photochemische) Ungleichgewichtsreaktionen, die durch gekoppelte exotherme Reaktionen angetrieben werden, bei biologischen Prozessen eine wichtige Rolle, z. B. bei der N_2-Assimilation, bei synthetischen Leistungen der Wurzeln in Verbindung mit deren O_2-Bedarf, bei der Zellatmung usw.

8. Das zwischen Wasser-Photolyse und CO_2-Reduktion eingeschaltete System wasserstoffübertragender Fermente kann in seiner in der Zelle vorhandenen Gesamtmenge, die von Art zu Art charakteristisch variieren mag, einem Akkumulator verglichen werden, der eine gewisse Kapazität zur Speicherung von Reduktionsäquivalenten besitzt. Die Aufladung erfolgt photochemisch durch die geschilderte Photolyse des Wassers, die Entladung vornehmlich bei der reduktiven Bindung der Kohlensäure und der Reduktion der Folgeprodukte. Bei Lichtüberschuß ist der „Akkumulator" praktisch voll aufgeladen, und man beobachtet nur die verglichen mit der Aufladung sehr langsamen Entladungsprozesse. Diese müssen sich nach Abschalten der Aufladung durch Verdunkeln bis zur maximalen (nicht unbedingt völligen) Entladung des „Akkumulators" fortsetzen. Daher ist im Dunkeln eine reduktive Fixierung von CO_2 in einem Umfange zu erwarten, der durch Kapazität und Ladungszustand (abhängig von der Vorbelichtung) des „Akkumulators" gegeben ist. Auch diese Konsequenz trifft zu, wie aus den Untersuchungen von S. RUBEN, W. Z. HASSID und M. KAMEN [*85*] und von A. A. BENSON [*86*], M. CALVIN und Mitarbeitern zu entnehmen ist.

Eine weitere Möglichkeit der Entladung des „Akkumulators", die im hier behandelten Sinne ein „Kurzschluß" wäre, ist in einer Reaktion mit O_2 zu suchen und dürfte ein Teil der Atmung pflanzlicher Zellen sein. Dieser Kurzschluß könnte zu einer völligen Verdrängung der CO_2-Reduktion führen, wenn die Entladung über eine hierfür ausreichende Menge eines spezifisch O_2-affinen Fermentes von der Art der Cytochromoxydase erfolgte. Der Vergleich zeigt die nahe Verwandtschaft von Zellatmung und Kohlensäureassimilation, bei den an vergleichbaren Stellen entweder Reduktionsäquivalente über die Cytochromoxydase unter Hydrierung von Sauerstoff zu Wasser abgeladen oder Reduktionsäquivalente durch photochemische Dehydrierung von Wasser nach Schema 2 unter Entwicklung von O_2 aufgeladen werden.

9. Die zunächst paradox erscheinende Mitbeteiligung von O_2 an der Photolyse des Wassers erscheint besonders plausibel, wenn man bedenkt, daß das phototrop-isomere Diradikal des Chlorophylls keine Affinität gegenüber den Ionen des Wassers besitzt, daß aber durch die Anlagerung von O_2 zu $Sens^{rad}\cdots O_2$ eine ionische Verbindung entsteht, die mit den Ionen des Wassers eine Ionenbeziehung aufnehmen kann.

[1]) Siehe den Abschnitt in Kleindruck am Ende der Arbeit.

Innerhalb der mannigfaltigen Teilreaktionen der Photosynthese brennbarer Substanz aus Kohlendioxyd und Wasser in den grünen Pflanzen können heute zwei Gruppen scharf voneinander unterschieden werden: Die fermentative Hydrierung der Kohlensäure zu Reduktionsprodukten, die mit der Verfeinerung der experimentellen Methoden, insbesondere Arbeiten mit radioaktivem C [77], [85], [86], in immer früheren Stadien gefaßt werden können, und die Erzeugung des Reduktionsmittels durch eine Photolyse des Wassers. Wenn ich für dieses bisher ungeklärte Teilproblem der photochemischen Erzeugung der für die CO_2-Reduktion benötigten Hydrierungsäquivalente bzw. der Umwandlung absorbierter Quantenenergie in chemische Energie eine neue Vorstellung zur Diskussion stelle, so scheint mir dies nach dem erwiesenen heuristischen Wert meiner neuen Anschauungen berechtigt und im Hinblick auf die angestrebte endgültige Lösung auch notwendig. In ihrer engen Fassung ist die Hypothese der experimentellen Nachprüfung zugänglich und wird daher zu neuen Versuchen anreizen. Mit der Verallgemeinerung der Vorstellungen über die Wirkungsweise der Photosensibilisatoren ergeben sich interessante neue Fragestellungen. Zu diesen gehört auch die Frage nach der Entwicklung des pflanzlichen Lebens vor der Chlorophyllpflanze. Für die Aufklärung der Lichtkrankheiten scheint mir unsere Beobachtung wichtig, daß auch das Hypericin [87] zu den Sensibilisatoren gehört, die O_2-affine phototrop-isomere Diradikale bilden und α-Terpinen mit O_2 zu Askaridol vereinigen können.

Fundament des „Kreisprozesses der Energie" von O. WARBURG und D. BURK [2] ist die in keiner Weise gesicherte Annahme, daß die photochemische Reduktion der CO_2 stets sofort auf die Formaldehydstufe erfolge. Die hierfür benötigten vier Reduktionsäquivalente sollen in einem geschlossenen Paket übergeben werden, dessen Energie sich zusammensetzen soll zu etwa einem Drittel aus der Energie des absorbierten Lichtquants (das auch die Übergabe des Paketes veranlaßt) und zu etwa zwei Dritteln aus chemischer Energie (die die Zelle als „Hilfsenergie" zur Verfügung stellt). Die als Zwischenreaktionskatalysen aufgeklärten photosynthetischen Leistungen des Chlorophylls lassen keinen Raum für einen (in verdeckter Form auch gegen die Quantentheorie überhaupt verstoßenden) derartigen Kreisprozeß der Energie. Die Beobachtungen von O. WARBURG und D. BURK [2] müssen daher anders gedeutet werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds zur Förderung der Chemie bin ich für die Gewährung von Sachbeihilfen besonders zu Dank verpflichtet.

Literatur.

[1a] RABINOWITCH, E. I.: Photosynthesis and Related Processes, Bd. I. New York; Interscience Publishers, Inc. **1945**. — [1b] RABINOWITCH, E. I.: Photosynthesis etc., Bd. II/1. 1951. — [1c] FRANCK, J., u. W. W. LOOMIS: Photosynthesis in Plants. Ames Iowa: Iowa State College Press 1950. — [1d] FÖRSTER, TH.: Z. Naturforsch. **2b**, 174 (1947). — [2a] BURK, D., u. O. WARBURG: Z. Naturforsch. **6b**, 12 (1951). — [2b] WARBURG, O.: Z. Elektrochem. **55**, 447 (1951). — [2c] WARBURG, O.: Naturwiss. **39**, 337 (1952). — [3a] Zusammengefaßt in 1a, S. 507ff. — [3b] FISCHER-ORTH: Die Chemie des Pyrrols, Bd. II/2, S. 360ff. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft 1940. — [4a] WALLACH, O.: Liebigs Ann. Chem. **392**, 59 (1912). — [4b] NELSON, E. K.: J. Amer. Soc. **33**, 1404 (1911). — [5] HOGSTAD, A.: Amer. J. Pharmacy **96**, 806 (1924). — [6] BODENDORF, K.: Arch. Pharmazie **1933**, 1. — [7a] DRP 752437 vom 22. 7. 41, G. O. SCHENCK u. K. ZIEGLER. — [7b] SCHENCK, G. O.: Habil.-Schr. Halle a. S. 1943. — [7c] SCHENCK, G. O., u. K. ZIEGLER: Naturwiss. **32**, 157 (1944). — [7d] SCHENCK, G. O.: Chemie **56**, 101 (1944). — [7e] SCHENCK, G. O.: Süddtsch. Apotheker-Ztg. **88**, 3 (1948). — [7f] SCHENCK, G. O., u. H. SCHULZE-BUSCHOFF: Dtsch. med. Wschr. **1948**, 341. — [8] SCHENCK, G. O., u. K. G. KINKEL: Unveröffentlicht. — [9] SCHENCK, G. O.: Angew. Chem. **64**, 12 (1952). — [10] SCHENCK, G. O.: Apparate für Lichtreaktionen. In ULLMANN, Encyclopädie der technischen Chemie, 3. Aufl., Bd. **1**, S. 762. 1951. — [11] TAPPEINER, H. v.: Ergebn. Physiol. **8**, 698 (1909). — [12a] GAFFRON, H.: Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 2229 (1927). — [12b] GAFFRON, H.: Biochem. Z. **264**, 251 (1933). — [13] WEBER, K.: Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 1026 (1936). — Inhibitorwirkungen, S. 78 u. 108. Stuttgart: Ferdinand Enke 1938. — [14a] WARBURG, O., and V. SCHOCKEN: Arch. Biochem. **21**, 363 (1949). — [14b] Siehe 2a, insbes. S. 16. — [15] KAUTSKY, H.: Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 2677 (1931). Siehe auch 22b. — [16] SCHNEIDER, E.: Z. physik. Chem., Abt. B **28**, 311 (1935). — [17] SCHPOLSKY, E. W., u. G. D. SHEREMETIEV: Acta physicochim. USSR **5**, 575 (1936). Zit. nach TH. FÖRSTER, Buch S. 185 [21]. [18] WEISS, J.: Naturwiss. **23**, 610 (1935). — [19] COE, M. R.: Oil and Soap **15**, 230 (1938). — [20] TÄUFEL, K., u. H. ROTHE: Angew. Chem. **61**, 84 (1949). — [21] FÖRSTER, TH.: Fluoreszenz organischer Verbindungen. Göttingen: Vandenhoeck & Ruprecht 1951. — [22a] BAMFORD, C. H., and M. J. S. DEWAR: J. Soc. Dyers Colourists **65**, 674 (1949). — [22b] EGERTON, G. S.: J. Soc. Dyers Colourists **65**, 764 (1949). — [22c] BOWEN, E. J.: J. Soc. Dyers Colourists **65**, 613 (1949). — [22d] WEISS, J.: J. Soc. Dyers Colourists **65**, 719 (1949). — [23] ECKERT, A.: Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 313 (1925). — [24] GAFFRON, H.: Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 1409 (1935). — [25] WINDAUS, A., u. H. BRUNKEN: Liebigs Ann. Chem. **460**, 225 (1928). — [26] BERGMANN, W., u. M. MCLEAN: Chem. Reviews **28**, 368 (1941) (Zusammenfassung). — [27] ALDER, K., HE. SÖLL u. HA. SÖLL: Liebigs Ann. Chem. **565**, 73 (1949). — [28] LEVAILLANT, R.: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **177**, 398 (1923). — [29] WINDAUS, A., u. P. BORGEAUD: Liebigs Ann. Chem. **460**, 235 (1928). — [30] SCHENCK, G. O., u. H. EGGERT: Unveröffentlicht. — [31] SCHENCK, G. O.: Z. Elektrochem. **55**, 505 (1951). [32] SCHENCK, G. O., u. K. G. KINKEL: Naturwiss. **38**, 355 (1951). — [33] SCHENCK, G. O., u. K. G. KINKEL: Naturwiss. **38**, 503 (1951). — [34] SCHENCK, G. O., u. HCH. MERTENS: Unveröffentlicht. — [35a] SCHENCK, G. O., u. K. H. RITTER: Unveröffentlicht. — [35b] SCHENCK, G. O., u. K. G. KINKEL: Z. Elektrochem. **56**, 868 (1952). — [36] SCHENCK, G. O.: Angew. Chem. **61**, 332 (1949). — [37] SCHENCK, G. O.: Fiat-Review of German Science 1939—1946, Preparative organic Chemistry, Part II, Senior Author K. ZIEGLER; XII. Reaktionen mit molekularem Sauerstoff, S. 167. 1948. — [38] SCHENCK, G. O.: Naturwiss. **35**, 28 (1948). — [39] SCHENCK, G. O.: Z. Naturforsch. **3b**, 59 (1948). — [40] SCHÖNBERG, A.: Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 633 (1934). — [41] DUFRAISSE, CH.: Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 2018 (1934). — [42] MÜLLER, E., u. I. MÜLLER-RODLOFF: Liebigs Ann. Chem. **517**, 134 (1935). — [43] MÜLLER, E.: Neuere Anschauungen der Organischen Chemie, S. 297. Berlin: Springer 1940. — [44] DUFRAISSE, CH., et I. HOUPILLART: Bull. Soc. Chim. **5**, 1628 (1938). — [45] BOWEN, E. J., and F. STEADMAN: J. Chem. Soc. [London] **1934**, 1098. — [46] KOBLITZ, W., u. H. J. SCHUMACHER: Z. physik. Chem., Abt. B **35**, 11 (1937). — [47] SCHÖNBERG, A., u. A. MUSTAFA: Chem. Reviews **40**, 181 (1947). — [48] Ausführliche Diskussion hierüber erfolgt an anderer Stelle; G. O. SCH. — [49] LEWIS, G. N., and M. H. KASHA: J. Amer. Soc. **66**, 2100 (1944); **67**, 994 (1945). — [50] LEWIS, G. N., and M. CALVIN: J. Amer. Soc. **67**, 1232 (1945). — [51] CALVIN, M., and G. D. DOROUGH: J. Amer. Soc. **70**, 699 (1948). — [52] ETIENNE, A.: Photo-oxydes d'acènes. Union labile de l'oxygène au carbone, Traité de chimie organique de V. GRIGNARD, Bd. XVII, 1949. — [53] SCHÖNBERG, A., and A. MUSTAFA: Chem. Reviews **40**, 181 (1947) (Zusammenfassung). — [54a] KLINGER, H.: Ber. dtsch. chem. Ges. **19**, 1869 (1886). — [54b] KLINGER, H.: Liebigs Ann. Chem. **249**, 137 (1888). — [55] SCHÖNBERG, A., and R. MOUBASHER: J. Chem. Soc. [London] **1939**, 1430. — [56] BONHOEFFER, K. F.: Z. Physik **13**, 94 (1923). — [57] SCHENCK, G. O., u. G. A. SCHMIDT-THOMÉE: Angew. Chem. **62**, 481 (1950). — [58] CIAMICIAN, G., u. P. SILBER: Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 1536 (1910). — [59] BACHMANN, W. E.: J. Amer. Soc. **55**, 391 (1933). — [60] SCHENCK, G. O.: Ber. dtsch. chem. Ges. **80**, 226 (1947). Siehe auch 7b. — [61] SCHENCK, G. O.: Z. Elektrochem. **56**, 855 (1952). — [62] KHARRASH, M. S., H. ENGELMANN and F. MAYO: J. Org. Chemistry **2**, 288 (1937). — HEY, D., and W. A. WATERS: Chem. Reviews **21**, 202 (1937). — [63] KAUTSKY, H., u. H. DE BRUIJN: Naturwiss. **19**, 1043 (1931). — [64] KAUTSKY, H.: Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 2677 (1931). — [65] LIVINGSTON, R.: In 1b, S. 182, 186. — [66] FÖRSTER, TH.: Z. Naturforsch. **2b**, 174 (1947). — [67] GHOSH, I. C., and S. B. SEN GUPTA: J. Chem. Soc. [London] **11**, 65 (1934). — [68] LIVINGSTON, R., D. SICKLE and A. UCHYAMA: J. Physic. Colloid Chem. **51**, 775 (1947). — [69] LIVINGSTON, R.: In 1c, S. 189 (Zusammenfassung). — [70] WARBURG, O.: Z. Elektrochem. **55**, 447 (1951). — [71] BOUSSINGAULT, I. B.: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **61**, 493, 605, 657 (1865). — [72] PRINGSHEIM, N.: Sitzgsber. preuss. Akad. Wiss., physik.-math. Kl. **1887**, 763. — [73] WILLSTÄTTER, R., u. A. STOLL: Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure. Berlin: Springer 1918. —

[74] KAUTSKY, H.: Naturwiss. 19, 964 (1931). — KAUTSKY, H., u. R. EBERLEIN: Biochem. Z. 302, 137 (1939). — [75] RABINOWITCH, E. I.: In 1a, S. 328. — [76] WARBURG, O.: Biochem. Z. 103, 188 (1920). — [77] BENSON, A. A.: Z. Elektrochem. 56, 848 (1952). — [78] HILL, R.: Nature [London] 139, 881 (1937). — Proc. Roy. Soc. [London] Ser. B 127, 192 (1939). — HILL, R., and R. SCARISBRICK: Nature [London] 146, 61 (1940). — Proc. Roy. Soc. [London], Ser. B 129, 238 (1940). — [79] WARBURG, O., u. W. LÜTTGENS: Naturwiss. 32, 161, 301 (1944). — [80] MEHLER, A. H.: Arch. of Biochem. a. Biophysics 33, 65 (1951). — [81] HOLT, A. S., u. C. S. FRENCH: In 1c, S. 278. — [82] VISHNIAC, W., and S. OCHOA: Nature [London] 167, 768 (1951). — [83] WARBURG, O., u. E. NEGELEIN: Z. physik. Chem. 102, 235 (1922); 106, 191 (1923). — [84] FRANCK, J., and K. F. HERZFELD: J. Physic. Chem. 45, 978 (1941). — [85] RUBEN, S., W. Z. HASSID and M. KAMEN: J. Amer. Soc. 61, 661 (1939). — [86] BENSON, A. A., and M. CALVIN: Science [Lancaster, Pa.] 105, 648 (1947). — [87]
Herrn H. BROCKMANN sei auch an dieser Stelle für die Überlassung von Hypericin herzlich gedankt.

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen.

Eingegangen am 7. November 1952.

Kurze Originalmitteilungen.

Für die Kurzen Originalmitteilungen sind ausschließlich die Verfasser verantwortlich.

Ein Kunstgriff zur unmittelbaren Erkennung der Polarisation des Himmelslichtes.

Wie v. FRISCH nachgewiesen hat, vermögen sich die Bienen am blauen Himmel auch dann nach dem Stand der Sonne zu orientieren, wenn diese selbst durch Wolken vollständig verdeckt ist. Diese Leistung beruht auf der Fähigkeit des Bienenauges, an dem Himmelslicht, das bekanntlich teilweise linear polarisiert ist, die vom Sonnenstande abhängige Polarisationsrichtung zu erkennen. Die weit verbreitete Meinung, daß der Mensch im Gegensatz zu den Bienen außerstande wäre, ohne die Hilfe von Polarisationsanalysatoren polarisiertes Licht von gewöhnlichem Licht zu unterscheiden, ist in dieser Allgemeinheit nicht zutreffend. Der Mineraloge v. HAIDINGER entdeckte im Jahre 1844 an dem von einem NICOLschen Prisma erzeugten polarisierten Licht die nach ihm benannten Polarisationsbüschel, ein überaus zartes entoptisches Phänomen, das zwar nicht von allen, aber doch von sehr vielen Menschen wahrgenommen wird.

Die Figur der HAIDINGERschen Büschel besteht aus zwei zu der Mitte des Gesichtsfeldes, dem Punkt des schärfsten Sehens, symmetrisch gelegenen gelblichen Flecken, die sich unter einem Öffnungswinkel von etwa 70° fächerartig nach außen verbreitern, und zwei senkrecht zu der Achse dieser Flecken stehenden bläulichen Flecken von hyperbelartiger Gestalt. Die Achse der gelben Büschel weist auf die Sonne zu, während die Achse der Hyperbeln der Polarisationsrichtung entspricht. HELMHOLTZ sagt in seiner Physiologischen Optik von dieser Erscheinung: „Ich selbst habe vor 12 Jahren unmittelbar nach HAIDINGERS Entdeckung mit der größten Mühe nichts von den Büscheln wahrnehmen können, und in der letzten Zeit, als ich es wieder versuchte, sah ich sie beim ersten Blick durch ein NICOLsches Prisma." Wie alle an eine Struktur der Netzhaut gebundenen entoptischen Erscheinungen schwinden die HAIDINGERschen Büschel meist bald nach dem Sichtbarwerden. Sie treten indes sofort wieder hervor, wenn man den Polarisator um etwa 90° dreht, da dann die gelben und die blauen Partien der Figur ihren Ort auf dem gelben Fleck der Netzhaut miteinander vertauschen. Personen, welche die HAIDINGERschen Büschel sehr deutlich wahrnehmen, sehen sie auch in solchen Lichtarten, die, wie das blaue Himmelslicht, nur teilweise polarisiert sind, so daß sie imstande sind, überall ohne weiteres die Richtung der Polarisationsebene zu erkennen.

Ich selber gehöre zu den Personen, die alle entoptischen Erscheinungen besonders leicht wahrnehmen, und habe daher auch die charakteristischen gelben Flecke der HAIDINGERschen Büschel schon gesehen, lange bevor ich etwas von der Natur dieses Phänomens wußte. Wie ich kürzlich fand, läßt sich durch einen einfachen, aber anscheinend bisher nicht bekannten Kunstgriff die für die meisten Menschen recht schwierige Auffindung der Polarisationsbüschel am blauen Himmel außerordentlich erleichtern, so daß sie dadurch auch solchen Personen sichtbar werden, die ohne diese Hilfe nichts von der interessanten Erscheinung sehen. Man braucht nur den Kopf im Abstand von einigen Sekunden abwechselnd kräftig nach links und nach rechts zu neigen, so daß die beiden Kopfstellungen einen Winkel von ungefähr 90° miteinander bilden, um die Büschel jedesmal überraschend deutlich hervortreten zu lassen. Zur Auffindung dieses Kunstgriffes führte die Überlegung, daß man zur Verdeutlichung des überaus flüchtigen Phänomens bei der Beobachtung des blauen Himmels die Schwingungsrichtung des polarisierten Lichtes ebenso um die Sehachse drehen müßte, wie man dies bei der Beobachtung am NICOLschen Prisma durch die Drehung dieses Polarisators erreicht. Da man nun den Himmel nicht gut um die Achse des ruhenden Auges drehen kann, muß man eben das Auge um seine Achse gegenüber dem ruhenden Himmelsgewölbe drehen, was sich durch Neigung des Kopfes erreichen läßt. Das gleiche müßte bei ruhendem Auge mittels einer Spiegelvorrichtung gelingen, die es gestattet, das Bild des Himmels um die Sehachse zu drehen. Die Spiegel müßten in diesem Falle Metallspiegel sein, da nur diese keine Polarisation des Lichtes bewirken.

Physiologisches Institut der Universität Würzburg.

EDGAR WÖHLISCH.

Eingegangen am 19. März 1953.

Zur Lichtemission eines kondensierten Vakuumfunkens hoher Stromdichte.

Wie ANDERSON[1]) gezeigt hat, hängt die Emission eines kontinuierlichen Spektrums im Sichtbaren und im nahen UV bei einer kondensierten Kapillaren-Entladung, wie sie LYMAN[2]) zur Erzeugung eines Kontinuums im extremen UV angegeben hat, von der Stromdichte in der Kapillare ab.

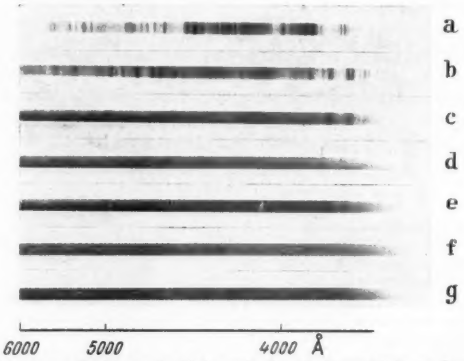


Fig. 1a—g. Spektrum des Vakuumfunkens bei verschiedenen Stromdichten. a $14{,}7 \cdot 10^3$ A/cm²; b $18{,}4 \cdot 10^3$ A/cm²; c $22{,}1 \cdot 10^3$ A/cm²; d $25{,}8 \cdot 10^3$ A/cm²; e $29{,}5 \cdot 10^3$ A/cm²; f $33{,}2 \cdot 10^3$ A/cm²; g $36{,}8 \cdot 10^3$ A/cm².

Um die Druckabhängigkeit zu klären, wurde für Drucke von $5 \cdot 10^{-3}$ Torr bis 100 Torr das sichtbare Spektrum von 4000 bis 6000 Å einer derartigen Entladung untersucht. Ein Kondensator von $^1/_3$ Mikrofarad wurde auf Spannungen von 10 bis 35 kV aufgeladen und über eine in Reihe mit der Vakuumfunkenstrecke geschaltete Luftfunkenstrecke, die zur Zündung überbrückt wurde, entladen. Der Vakuumfunke schlug durch eine Kapillare aus Jenaer Hartglas von 3,5 mm lichter Weite und 3 cm Länge. Die angegebene Stromdichte bedeutet: Maximale Stromdichte in der ersten Halbwelle der

Entladung. Zur Berechnung wurde die Schwingung oszillographiert, es ergab sich eine Schwingungsdauer von $7 \cdot 10^{-6}$ sec. Die Spektren (Fig. 1) zeigten sich praktisch im oben angegebenen Bereich vom Druck unabhängig.

Physikalisches Institut der Freien Universität Berlin.

HORST GREINER.

Eingegangen am 25. Februar 1953.

[1]) ANDERSON, J. A.: Astrophysic. J. **75**, 394 (1932).
[2]) LYMAN, TH.: Astrophysic. J. **60**, 1 (1924).

Leitfähigkeit der Ionosphäre und erdmagnetische Gezeiten.

Die hier mitgeteilten Ergebnisse stellen eine Zusammenfassung von Untersuchungen dar, deren ausführliche Darstellung demnächst an anderer Stelle erfolgen wird.

Der Gezeiteneffekt des irdischen Magnetfeldes läßt sich bekanntlich auf das Vorhandensein großer geschlossener Stromsysteme in der Ionosphäre zurückführen[1]). Fig. 1 zeigt das charakteristische Aussehen eines solchen Stromsystems, wie es sowohl für die solaren wie für die lunaren Gezeiten vorhanden ist.

Nach der sog. Dynamotheorie[1]) werden die Ströme bei der horizontalen Gezeitenströmung durch die Vertikalkomponente des erdmagnetischen Feldes induziert. Die Gezeitenströmung[2]) hat man sich dabei als eine umlaufende Kugelwelle vorzustellen, bei der die Luft unter dem die Gezeiten erregenden Gestirn am Äquator mit diesem mitbewegt wird, während in höheren Breiten gleichzeitig auf demselben Längengrad eine rückläufige Bewegung stattfindet *). Die induzierten elektromotorischen Kräfte werden durch Raumladungsfelder so ergänzt, daß die Stromkreise geschlossen sind.

Wir gehen von den folgenden Gleichungen aus:

$$\varrho \frac{d\mathfrak{v}}{dt} = -\operatorname{grad} p + \varrho\,\mathfrak{g} + [\mathfrak{j}\,\mathfrak{h}] \tag{1}$$

$$\left.\begin{aligned} [\mathfrak{v}\,\mathfrak{h}] - \operatorname{grad}\Phi = \mathfrak{j}\left(\frac{1}{\sigma} + \frac{1}{NN_p(\alpha_{+n} + \alpha_{-n})}\,h^2\right) - \\ - \frac{1}{NN_p(\alpha_{+n} + \alpha_{-n})}\,(\mathfrak{j}\,\mathfrak{h})\,\mathfrak{h} + \frac{\varrho_+\alpha_{+n} - \varrho_-\alpha_{-n}}{\varrho_p(\alpha_{+n} + \alpha_{-n})}\,[\mathfrak{j}\,\mathfrak{h}]. \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

(1) und (2) wurden aus den von SCHLÜTER[3]) aufgestellten hydrodynamischen Impulsbilanzen der einzelnen Komponenten eines Plasmas mit Neutralgas durch eine einfache Umformung gewonnen. Es wurden folgende Bezeichnungen verwendet: Φ = Raumladungspotential, p = Druck, $\mathfrak{j}$ = Stromdichte, $\mathfrak{h} = \mathfrak{H}/c$, $\mathfrak{H}$ = Magnetfeld, α = Koeffizienten der gegenseitigen Reibung zwischen je zwei Komponenten (für die Indizes vgl. Tabelle 1).

Tabelle 1.

	Positive Teilchen	Negative Teilchen	Geladene Teilchen	Neutralgas	Gesamtgas
Teilchendichte	$N_+ = N_p$	$N_- = N_p$	$2N_p$	N_n	$N = 2N_p + N_n$
Massendichte	ϱ_+	ϱ_-	$\varrho_p = \varrho_+ + \varrho_-$	ϱ_n	$\varrho = \varrho_p + \varrho_n$

Bei tensorieller Schreibweise der Vektorgleichung (2) erscheinen in dieser die Komponenten des (elektrischen) Widerstandstensors im Magnetfeld. Wesentlich neu, verglichen mit früheren Untersuchungen[4]), sind die Glieder, die das Magnetfeld quadratisch enthalten. Wegen seines Ganges mit $1/N$ wird dieser Widerstand in den oberen Schichten der Ionosphäre ausschlaggebend. Er kommt dadurch zustande, daß das Plasma in einem elektrischen und einem magnetischen Feld senkrecht zu beiden Feldern derart auszuweichen versucht, daß für den mit dem Plasma mitbewegten Beobachter kein elektrisches Feld vorhanden ist. Da das Neutralgas durch die Reibung das Plasma an der Ausweichbewegung behindert, ist die Leitfähigkeit um so besser, je mehr Neutralgas vorhanden ist.

Die Differentialgleichung für die Stromfunktion erhält man aus (2), indem man die Komponentengleichung in geeigneter Weise auflöst und über die Höhe integriert.

Fig. 1 stellt das Ergebnis der Integration dieser Differentialgleichung dar. Für die Gezeitenströmung [vgl. WEEKES und WILKES[2])] wurde die (zunächst unbekannte) Geschwindigkeitsamplitude der Strömung des Neutralgases so festgelegt, daß man für die Gesamtstromstärke des lunaren Systems den Wert von 2600 Amp erhält in Übereinstimmung mit den erdmagnetischen Messungen. Damit folgt für die Geschwindigkeit der Luftströmung unter dem Mond 30 cm/sec in Höhe der E-Schicht. Die über die Höhe integrierte Stromdichte ist am magnetischen Äquator etwa 5mal stärker als in einer Breite von 10°. Dieses Ergebnis gibt eine Erklärung für die besonders hohen erdmagnetischen Gezeiten[1]) in Huancayo (0,6° S). Nach einer neueren Untersuchung, die in der Integration der Differentialgleichung noch nicht enthalten ist, sollte die Zone erhöhter Leitfähigkeit um den Äquator

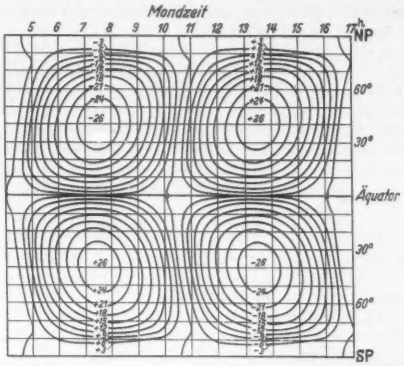


Fig. 1. Mondentägiges Stromsystem auf der Tagseite der Erde im Monatsmittel. Zwischen je zwei Stromlinien fließen 300 Amp.

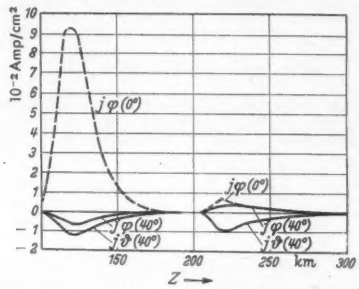


Fig. 2. Stromdichten als Funktionen der Höhe über dem Erdboden für den Äquator (0°) und für die geographische Breite der Zirkulationspunkte (40°). j_φ = Strom in Richtung der geographischen Breite. j_ϑ = Strom in Richtung der geographischen Länge.

sich etwa bis zur Breite $\pm 7°$ erstrecken. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit neueren erdmagnetischen Messungen[5]).

Fig. 2 zeigt die sich aus der Lösung der Differentialgleichung ergebende Höhenabhängigkeit der Stromdichte am Äquator und für die Breite der Zirkulationspunkte ($\vartheta = 40°$). In der Umgebung von Huancayo durchgeführte Raketenmessungen[6]) haben bestätigt, daß die Ströme im wesentlichen im unteren Teil der E-Schicht fließen.

Max Planck-Institut für Physik, Göttingen.

ILSE LUCAS *).

Eingegangen am 12. Februar 1953.

*) Alle vertikalen Bewegungskomponenten sind in der Gezeitentheorie der Atmosphäre als Folge der stabilen Schichtung klein verglichen mit den horizontalen Bewegungskomponenten.

*) Jetzt Firma Siemens & Halske AG., Karlsruhe.

[1]) CHAPMAN-BARTELS: Geomagnetism. Oxford 1940.
[2]) TAYLOR: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **156**, 318 (1937). — PEKERIS: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **158**, 650 (1937). — WEEKES u. WILKES: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **192**, 80 (1947).
[3]) SCHLÜTER: Z. Naturforsch. **6a**, 20 (1951).
[4]) COWLING: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **183**, 453 (1945).
[5]) GIESECKE, H.: Geophys. Res. (im Druck).
[6]) SINGER: Nature [London] (im Druck). — Physical Rev. **82**, 957 (1951).

Der Einfluß eines elektrischen Feldes auf einen dauernd erregten Phosphor**).

Erregt man einen ZnS(Cu)-Phosphor bis zum Gleichgewichtsleuchten und schaltet dann ein elektrisches Wechselfeld

**) Herrn Professor Dr. CLEMENS SCHAEFER zum 75. Geburtstag am 24. März 1953 gewidmet.

ein (während die Erregung andauert), so beobachtet man[1]) ein momentanes Aufleuchten, darauffolgend eine Auslöschung, sodann langsame Erholung zu einem neuen Gleichgewicht. Überlagert ist eine periodische Schwankung der Intensität (Riffelung) mit doppelter Feldfrequenz. Abschalten des Feldes ergibt im allgemeinen ein neues momentanes Leuchten mit darauffolgender allmählicher Erreichung des ursprünglichen Gleichgewichts. Die Effekte nehmen mit der Feldstärke zu. Die Amplitude der Riffelung nimmt mit wachsender Frequenz ab.

Diese Beobachtungen lassen sich deuten, wenn man von dem Ansatz von RANDALL und WILKINS[2]) ausgeht. Dieser berücksichtigt für das Wachstum des Lumineszenzleuchtens während der Erregung die Elektronenübergänge zwischen Grundband, Leitfähigkeitsband und Haftstellen. Wir erweitern den Ansatz durch Hinzunahme folgender Vorgänge: 1. Entleeren der Haftstellen durch das elektrische Feld, entweder durch Stöße beschleunigter Elektronen oder durch die Erniedrigung der Potentialwälle; 2. Absaugen von Elektronen aus dem Leitfähigkeitsband in Oberflächenhaftstellen.

Die mathematische Analyse dieser Prozesse liefert für die Änderung i der Gleichgewicht-Leuchtintensität infolge des Feldes $E_0 \cos \omega t$ einerseits einen periodischen Teil

$$\tilde{i} = p \cos 2\omega t + q \sin 2\omega t,$$

wo p und q komplizierte Funktionen von „Übergangswahrscheinlichkeiten"[3]) A_1 und A_2 vom Leitfähigkeitsband zum Grundband und zu den Haftstellen, Anzahl N der Elektronen im Leitfähigkeitsband und Anzahl n der Haftstellen sind. Für $N \ll n$ und wenn der „Entleerungseffekt" den „Absaugeffekt" überwiegt, ist

$$\varrho^2 = p^2 + q^2 = \text{const}\, \frac{4\omega^4 A_1^2 n^4 + \omega^2 n^2 [16\omega^4 + A_1^2 A_2^2 N^2 n^2]}{[16\omega^4 + 4\omega^2 A_1^2 n^2 + A_1^2 (A_2 - A_1)^2 N^2 n^2]^2}$$

und

$$q/p = (4\omega^2 - A_1 A_2 N n)/2\omega A_1 n.$$

Die Amplitude von $\tilde{i}$ nimmt oberhalb einer gewissen Frequenz mit $1/\omega$ ab. Für sehr niedrige und für sehr hohe Frequenzen ist die Phasenverschiebung $\mp 90°$ gegenüber $\cos 2\omega t$. Sie verschwindet für $\omega_0 = \frac{1}{2}\sqrt{A_1 A_2 N n}$.

Andererseits ergibt sich ein unperiodischer Teil, der den Verlauf der beobachteten Intensität bis zum Beginn der Erholung wiedergibt. Er ist gegeben durch

$$\bar{i} = \mu_1 [\exp(-A_1 N t) - \exp(-A_1 n t)] + \mu_2 [(N/n)(1 - \exp(-A_1 N t)) - (1 - \exp(-A_1 n t))].$$

μ_1 und μ_2 sind Parameter, die die relativen Anteile von Entleerungseffekt (μ_1) und Absaugeffekt (μ_2) angeben. Das Maximum von $\bar{i}$ ist gegeben durch

$$t_m = (1/A_1 n) \ln \left[\frac{n}{N} \frac{(\mu_2/\mu_1) - 1}{(N\mu_2/n\mu_1) - 1} \right].$$

Das Minimum der Intensität (größte Auslöschung) und die anschließende Erholung werden dadurch gedeutet, daß man annimmt, daß der Absaugeffekt unwirksam wird, sobald die Oberflächenhaftstellen aufgefüllt sind. μ_2 ist dann zeitabhängig. Aus Messungen von t_m folgt weiterhin, daß bei niedrigen Frequenzen der Absaugeffekt relativ geringer zum Gesamteffekt beiträgt als bei hohen Frequenzen. Die Verhältnisse beim Abschalten des Feldes sind noch nicht übersichtlich deutbar.

Eine ausführliche Mitteilung wird voraussichtlich in Physical Review erscheinen.

U.S. Naval Ordnance Laboratory, White Oak, Maryland, U.S.A.

FRANK MATOSSI.

Eingegangen am 9. April 1953.

[1]) DESTRIAU, G., u. J. MATTLER: J. Physique Radium **11**, 529 (1950). — MATOSSI, F., u. S. NUDELMAN: Physic. Rev. **89**, 660 (1953).

[2]) RANDALL, J. T., u. M. H. F. WILKINS: Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **184**, 390 (1945).

[3]) A_1 und A_2 sind Koeffizienten in der Gleichung

$$dN/dt = -A_1 N n_1 - A_2 (n - n_1 + N) N.$$

n_1 ist die Anzahl leerer Zentren. Im Gleichgewicht ist $n_1 = n$.

Über eine Wachstumsfront von Zn- und Cd-Kristallen.

In einer Reihe von grundlegenden Arbeiten berichteten STRANSKI und Mitarbeiter[1]) über Wachstumsflächen von Cadmium- und Zinkeinkristallen. Ihre Herstellungsmethode bestand darin, daß sie auf Einkristallkugeln des betreffenden Metalles Dampf bei geringer Übersättigung aufwachsen ließen, wodurch im Laufe etwa eines halben oder ganzen Tages Gleichgewichts- bzw. Endflächen der betreffenden Kristalle zur Ausbildung gelangten. Das Auftreten von (0001), $(10\bar{1}1)$ und $(10\bar{1}0)$ bei Cadmium gibt Aufschluß darüber, daß die Flächenbildung praktisch allein unter dem Einfluß erstnächster Atomnachbarn vor sich geht (φ_{I}-Flächen), während das zusätzliche Erscheinen von $(11\bar{2}0)$ und $(10\bar{1}2)$ bei Zink auf die Wirkung zweiter Atomnachbarn schließen läßt (φ_{II}-Flächen). Die Existenz von höher indizierten Vizinalflächen ist dagegen theoretisch noch nicht ganz befriedigend geklärt.

Während sich die genannten experimentellen Ergebnisse auf geringe Übersättigungen beziehen, gelingt es, bei Anwendung eines anderen Verfahrens auch Wachstumsstrukturen bei extremer Übersättigung (in der Schmelze) sichtbar zu machen. Dieses Verfahren stellt im Prinzip eine weitergeführte CZOCHRALSKI-Methode[2]) dar: Ein Impfkristall wird aus der reinen Metallschmelze hochgezogen (im Falle des Zinks z. B. mit einer Geschwindigkeit von 20 cm/Std), gleichzeitig aber der Kristall sich verbreiternd auch in die Schmelze hineinwachsen gelassen [nach Art des KYROPOULOS-Verfahrens[3])], wobei der Temperaturgradient im Wachstumsgebiet sehr flach gehalten wird. Das wird praktisch z. B. dadurch gewährleistet, daß man den Kristall über der Oberfläche der Schmelze nicht mit einem kalten, sondern heißen Gas anbläst. Sobald nun die Probe über einige Zentimeter gewachsen ist, wird sie ruckartig aus der Schmelze herausgezogen. Die Abschlußfläche einer so gewachsenen Einkristallprobe zeigt in Aufsicht das in Fig. 1 erkennbare Aussehen: eine Kugelkalotte ist durch zahlreiche Tangentialebenen ersetzt, die kristallographisch als Vizinalflächen anzusprechen sind. Die einzelnen Vizinalen, besonders die mehr im Zentrum liegenden, erwecken bei stärkerer Vergrößerung den Eindruck, als ob sie inselartig gegen ihre Umgebung hervorstehen würden, und erscheinen zum Teil auch bei Reliefbeleuchtung noch als glatte Flächen, zum Teil weisen sie eine Vergröberung auf.

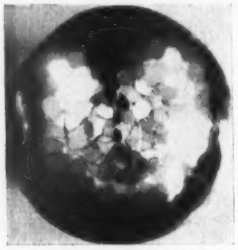


Fig. 1. Wachstumsfront eines Zn-Einkristalles mit Vizinalflächen.

Ähnliche Resultate kann man auch bei Cadmium erzielen; allerdings sind hier die Vizinalen meist erheblich kleiner an Zahl, dafür aber die einzelnen Flächen und ihre Neigung gegeneinander im Mittel größer.

Es scheint somit, daß die Bildung von Vizinalflächen auf einen Einfluß zurückgeht, der besonders bei großer Übersättigung deutlich in Erscheinung tritt.

II. Physikalisches Institut der Universität Wien.

F. BLAHA.

Eingegangen am 16. März 1953.

[1]) STRANSKI, I. N.: Optik **3**, 17 (1948). — EISENLÖFFEL, A., u. I. N. STRANSKI: Z. Metallkunde **41**, 10 (1950). — KNACKE, O., u. I. N. STRANSKI: Ergebn. exakt. Naturwiss. **26**, 383 (1952).

[2]) CZOCHRALSKI, J.: Z. physik. Chem. **92**, 219 (1917).

[3]) KYROPOULOS, S.: Z. anorg. Chem. **154**, 308 (1926).

Vorläufige Mitteilung über die Kristallstruktur des Silbersulfimids $Ag_3(NSO_2)_3 \cdot 3H_2O$.

Silbersulfimid-Hydrat der Formel $Ag_3(NSO_2)_3 \cdot 3\,H_2O$ kristallisiert aus wäßriger Lösung in stark doppelbrechenden hexagonalen Nadeln. Drehkristall- und WEISSENBERG-Aufnahmen mit Cu- und Mo-Strahlung um die orthohexagonalen Hauptachsen liefern einen primitiven (hexagonalen) Elementarkörper mit den Abmessungen

$$a = 10{,}59 \pm 0{,}07\ \mathrm{kX},$$
$$c = 5{,}37 \pm 0{,}03\ \mathrm{kX}.$$

Mit der (vorläufig nur wenig genau bestimmten) Dichte

$$D = 3{,}72 \ (16^\circ\,\mathrm{C})$$

errechnen sich

$Z = 5{,}61 \approx 6$ Formeleinheiten *mono*meres $AgNSO_3 \cdot H_2O$ pro Elementarzelle.

Das Auslöschungsgesetz

$$(h\,h\,2\bar{h}\,l) \text{ nur mit } l = 2n$$

führt auf die Raumsysteme

$$D_{6h}^4 - C6_3/mmc \quad \text{bzw.} \quad C_{6v}^4 - C6_3mc \quad \text{bzw.} \quad D_{3h}^4 - C\bar{6}2c.$$

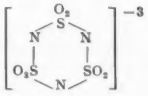
Die Prüfung auf piezoelektrischen Effekt, für deren freundliche Ausführung wir Herrn Dr. J. ZEMANN vom Mineralogischen Institut der Universität Göttingen auch an dieser Stelle herzlich danken, fiel negativ aus, so daß die holoedrische Raumgruppe $D_{6h}^4 - C6_3/mmc$ die wahrscheinlichste ist.

Legt man diese Raumgruppe der weiteren Diskussion zugrunde, so ergibt sich aus der Zähligkeit und Eigensymmetrie ihrer Punktlagen in Verbindung mit $Z = 6$ Formeleinheiten des „monomeren" $AgNSO_3 \cdot H_2O$ zwingend, daß das Anion nur monomer, trimer oder unendlichfach-polymer gebaut sein kann. Der dimere, tetramere und hexamere Zustand sind ausgeschlossen. Da ein monomeres Anion NSO_3^- (analog wie ein „Monometaphosphat" PO_3^-) valenzchemisch nicht möglich erscheint und die Annahme eines unendlich-polymeren Anions dem Lösungsverhalten der gesamten Verbindungsklasse nicht gerecht wird, folgt eindeutig, daß im vorliegenden Ag-Salz das Anion *trimer* gebaut ist.

Die Elementarzelle stellt für die Schwerpunkte der beiden in ihr enthaltenen Ionen $(NSO_3)^{-3}$ die vier zweizähligen Punktlagen (a) bis (d) zur Verfügung. Hiervon kann (a) nicht besetzt sein, da die Eigensymmetrie $D_{3d} - \bar{3}m$ ein mindestens sechsfach-polymeres Anion erfordern würde. Die übrigbleibenden Punktlagen (b), (c) und (d) haben alle die Symmetriebedingung $D_{3h} - \bar{6}m2$. Hieraus folgt, daß das Anion die Form eines völlig *ebenen* Ringes besitzt, in dem die N- und S-Atome abwechselnd die Eckpunkte eines Sechseckes besetzen. Ein gewellter Ring (wie etwa beim Cyclohexan) ist *nicht* möglich. Die Atomabstände

$$N - S$$

sind unter sich exakt gleich. Das Anion kann also nur die Form



besitzen.

An der weiteren Bestimmung der Struktur wird zur Zeit gearbeitet. Ferner sind röntgenographische Untersuchungen von anderen Salzen und Estern dieser Verbindungsgruppe im Gange, worüber an anderer Stelle berichtet werden soll.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Überlassung von Geräten, Herrn Prof. MEUWSEN für die Bereitstellung der untersuchten Präparate zu bestem Dank verpflichtet.

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen.

K. R. ANDRESS und K. FISCHER.

Eingegangen am 28. März 1953.

Über die Struktur des K_2NiF_4.

M. C. POULENC[1]) stellte die Verbindung K_2NiF_4 erstmalig durch Erhitzen von wasserfreiem $NiCl_2$ mit KHF_2 dar, wobei sich, eingebettet in KCl, große, hellgrüne, einachsig negative[2]), quadratische Blättchen bilden, deren Dichte 3,27 g/cm³ beträgt. G. WAGNER und D. BALZ[3]) erhielten K_2NiF_4 als Erstausscheidung beim Abkühlen von $KF - NiF_2$-Schmelzen mit einem NiF_2-Gehalt zwischen 9,2 und 23,3 Mol-%.

Die Verbindung wurde jetzt auch röntgenographisch, mittels DEBYE-SCHERRER-, LAUE- und Drehkristallaufnahmen, untersucht. Das vorläufige Ergebnis soll hier kurz mitgeteilt werden:

Kristallsystem: tetragonal.
Elementarzelle: $a = b = 4{,}00$ Å, $c = 13{,}06$ Å.
Anzahl der Formeleinheiten je Elementarzelle: $Z = 2$.
Röntgenographische Dichte: 3,37 g/cm³.
Wahrscheinlichste Raumgruppe: D_{4h} (17).
Punktlagen:
2 Ni in $0\,0\,0$; $\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}$.
4 F in $0\,\frac{1}{2}\,0$; $\frac{1}{2}\,0\,0$; $\frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{2}$; $0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}$.
4 F in $0\,0\,z_I$; $0\,0\,\bar{z}_I$; $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + z_I$; $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z_I$.
4 K in $0\,0\,z_{II}$; $0\,0\,\bar{z}_{II}$; $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + z_{II}$; $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z_{II}$.
Parameter: $z_I = 0{,}15$; $z_{II} = 0{,}35$.

Die angegebenen Punktlagen sind außer in der Raumgruppe D_{4h}(17) auch in D_{2d}(11) und D_4(9) möglich. Die Parameterwerte ergaben sich durch systematisches Probieren. Auch eine 1-dimensionale PATTERSON-Analyse nach [00*l*] läßt diese Werte erkennen. Punktlagen und Parameterwerte lassen die Berechnung von Reflexionsintensitäten zu, die mit den geschätzten Werten in befriedigender Weise übereinstimmen.

Die mitgeteilten Ergebnisse sollen jetzt durch eine FOURIER-Analyse eine weitere Sicherung erfahren. Ferner ist beabsichtigt, zu untersuchen, ob die Verbindungen Sr_2CrO_4, $Sr_2Fe_4Sr_2FeO_4$, Sr_2MnO_4, Sr_2TiO_4, Sr_2VO_4 und Ba_2MnO_4 ebenfalls die Struktur des K_2NiF_4 besitzen, auf welche Möglichkeit R. SCHOLDER[4]) auf Grund eines Vergleiches der DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen hingewiesen hat. Eine ausführliche Veröffentlichung der Ergebnisse dieser Untersuchung ist beabsichtigt.

Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Karlsruhe.

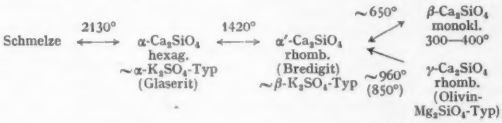
D. BALZ.

Eingegangen am 13. März 1953.

[1]) POULENC, M. C.: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **114**, 746 (1892).
[2]) SCHULTEN, DE: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **152**, 1261 (1911).
[3]) WAGNER, G., u. D. BALZ: Z. Elektrochem., Ber. Bunsen-Ges. physik. Chem. **56**, 574 (1952).
[4]) SCHOLDER, R.: Z. Elektrochem., Ber. Bunsen-Ges. physik. Chem. **56**, 879 (1952).

Spuren von Alkali als Grund für die Hemmung der $\beta \rightarrow \gamma$-Umwandlung des Ca_2SiO_4.

Durch eine Reihe von nach verschiedenen Methoden durchgeführten Arbeiten[1]) ist heute sichergestellt, daß das Dicalciumsilikat Ca_2SiO_4 in vier verschiedenen Modifikationen, gemäß dem Schema



auftritt. Von diesen vier Formen ist die γ-Form die bei Zimmertemperatur stabile Modifikation. Dennoch tritt im allgemeinen bei synthetischen Versuchen und besonders im Zementklinker die β-Modifikation als sog. Belit bei gewöhnlicher Temperatur metastabil auf. Mitunter aber findet bei gewissen Zementbränden die Umwandlung der β- in die γ-Form unter erheblicher Volumenvermehrung und „Zerrieseln" statt. Mit diesem sehr unerwünschten Zerrieseln verliert das Ca_2SiO_4 seine Fähigkeit, mit Wasser abzubinden.

Trotz sehr zahlreicher, in der Literatur beschriebener Versuche[2]) war bisher nicht sichergestellt, unter welchen Umständen die $\beta \rightarrow \gamma$-Umwandlung stattfindet und wann nicht.

Neue von uns aufgenommene Untersuchungen zu diesem Problem haben ergeben, daß die β-Form durch kleine Mengen von Alkali, die unterhalb 0,2 Mol-% liegen, stabilisiert wird. Daher wandelt sich das Ca_2SiO_4 nach Glühen auf 1400°, einer Temperatur, bei der Alkalioxyd verdampft, stets in die γ-Modifikation um. Schon in normaler Ofenatmosphäre vorhandene Spuren von Alkali können aber die Umwandlung verhindern, und einmal hergestelltes γ-Ca_2SiO_4 kann in „alkaliverseuchten" Öfen nach erneutem Erhitzen nicht wieder erhalten werden. Unter allen Umständen tritt die $\beta \rightarrow \gamma$-Umwandlung ein, wenn die Ca_2SiO_4-Proben in mit Quarz abgedeckten Platintiegeln oder in Platingefäßen, die sich in einem Quarzrohr oder in einem alkalifreien Luftstrom befinden, auf 1000° oder höher erhitzt werden, weil Quarz auch kleinste Mengen Alkali nicht verdampfbar bindet.

Die ausführliche Arbeit befindet sich bei der „Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie" in Druck.

Institut für Anorganische Chemie, Adlershof, der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

ERICH THILO und HERBERT FUNK.

Eingegangen am 30. März 1953.

[1] a) BREDIG, M. A.: J. Amer. Ceram. Soc. **33**, 188 (1950). — b) TRÖMEL, G., u. H. MÖLLER: Zement, Kalk, Gips **5**, 1 (1952). — c) THILO, E., u. F. LIEBAU: Z. physik. Chem. **199**, 125 (1952). — d) NURSE, R. W.: Third internat. Symposium on the Chemistry of Cement. Sept. 1952. Nr. 8.

[2] Eine Zusammenstellung findet man in der unter 1d) zitierten Arbeit von NURSE.

Die Titration aromatischer Nitroverbindungen in wasserfreien Lösungsmitteln.

Bei Untersuchungen über die Maßanalyse schwacher Säuren und Basen in wasserfreien Lösungsmitteln[1]) fanden wir, daß sich Pikrinsäure und 2.4.6-Trinitro-m-kresol bei der Titration schwacher Säuren in Äthylendiamin mit Natriumcolaminat gut als Indikatoren verwenden lassen. (Farbumschlag von gelbrot nach farblos bzw. zitronengelb nach tieforange.) Als daraufhin Pikrinsäure allein im gleichen Lösungsmittel potentiometrisch titriert wurde, blieb wider Erwarten

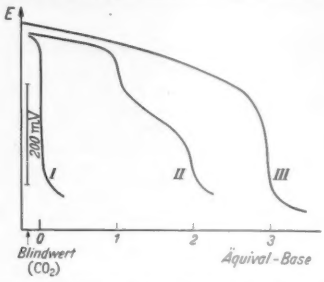


Fig. 1. *I* Nitrobenzol; *II* m-Dinitrobenzol; *III* Pikrinsäure.

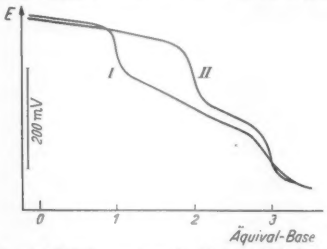


Fig. 2. *I* 2.4.6-Trinitro-m-kresol; *II* 2.4.6-Trinitro-phenetol.

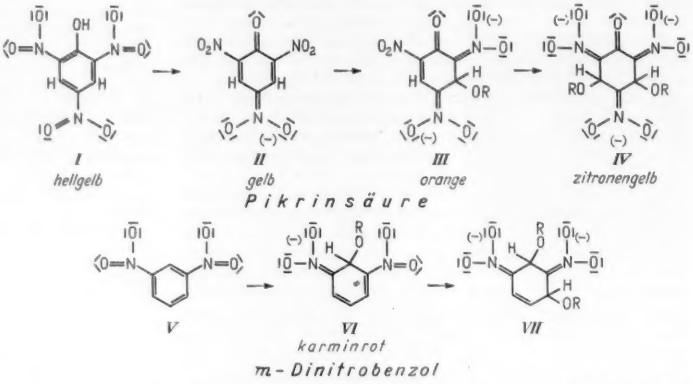
das Potential der orangefarbenen Lösung auch nach Zugabe von mehr als 1 Äquival. Base stark sauer. Nach Zusatz von 2 Äquival. fiel ein zitronenfarbener Niederschlag aus, und erst nach Verbrauch von insgesamt 3 Äquival. Colaminat trat der Potentialsprung ein (Fig. 1, Kurve III). Der Titrationskurve nach verhält sich Pikrinsäure also gegenüber Natriumcolaminat wie eine dreibasische Säure.

2.4.6-Trinitro-m-kresol zeigt ebenfalls einen „Mehrverbrauch" von 2 Äquival. Base; zum Unterschied von der Pikrinsäure treten aber 2 Potentialsprünge auf, der 1. (mit Farbumschlag von gelb nach orangerot) nach 1 Äquival., der 2. nach 3 Äquival. (Fig. 2, Kurve I). Hier bildete sich nach Zusatz von 1 Äquival. Base ein Niederschlag, der bei Basenüberschuß gelb blieb.

Auch hydroxylfreie Nitroverbindungen verhalten sich wie Säuren. 2.4.6-Trinitro-phenetol (Pikrinsäure-äthylester) verbraucht insgesamt 3 Äquival. Base und zeigt wie Verbindungen mit 2 stark sauren und 1 schwach sauren Gruppe 2 Potentialsprünge nach Zugabe von 2 und 3 Äquival. Colaminat (Fig. 2, Kurve II). Nach Zusatz von 2 Äquival. Base fiel ein farbloser Niederschlag aus. m-Dinitrobenzol läßt sich mit 2 Potentialsprüngen wie eine zweibasische Säure titrieren (Fig. 1, Kurve II). Während der Titration vertieft sich die karminrote Farbe der Lösung zunächst und wird nach Verbrauch von 2 Äquival. Base hellbraun. Nitrobenzol zeigt keine sauren Eigenschaften (Fig. 1, Kurve I).

Die von vornherein unwahrscheinliche[2]) Annahme, daß der anormale Basenverbrauch der Nitroverbindungen durch sauren Charakter der Kernwasserstoffatome zustandekommt, wird dadurch widerlegt, daß 1. Trinitro-m-kresol mit nur *einem* Kernwasserstoffatom 2 Äquival. Base mehr verbraucht als zu erwarten, und 2. das hydroxylfreie Trinitro-phenetol mit 2 Kernwasserstoffatomen insgesamt 3 Äquival. Base beansprucht.

Eine befriedigende Deutung für unsere Befunde bietet die Annahme, daß sich Natrium-colaminat im Sinne der Formeln I bis VII, d. h. so an den Kern anlagert, wie es schon vor 50 Jahren J. MEISENHEIMER[4]) für die Addition von Natriumalkoholat an Trinitroverbindungen formuliert hat. Danach lagert sich also statt eines Protons die *Nitroverbindung* mit ihrem δ^+-Ring-C-Atom an das einsame Elektronenpaar der Base an. Die sich aus der Titrationskurve ergebende „Säurestärke" der Nitroverbindungen wäre danach ein Maß für die Elektronendichte an den addierenden Ring-C-Atomen, d. h. für deren kationischen Charakter. Die Formeln I—VII geben eine befriedigende Erklärung der von uns beobachteten Farbumschläge.



G. BRIEGLEB und G. ANGERER[5]) haben kürzlich gezeigt, daß sich die Addition von Basen an Pikrinsäure und Nitro-Phenole durch eine charakteristische Änderung des Absorptionsspektrums zu erkennen gibt. Ihre Auffassung der Reaktionsprodukte als „Resonanzkomplexe" ist eine moderne Formulierung der alten MEISENHEIMERschen Vorstellungen.

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen.

HANS BROCKMANN und ERNST MEYER.

Eingegangen am 2. März 1953.

[1]) Diplomarbeit ERNST MEYER, Göttingen, April 1952. Veröffentlichung demnächst an anderer Stelle.

[2]) LOBRY DE BRUYN: Rec. trav. chim. Pays-Bas **14**, 89 (1895).

[3]) MEYER, V.: Ber. dtsch. chem. Ges. **27**, 3135 (1894).

[4]) MEISENHEIMER, J.: LIEBIGS Ann. Chem. **323**, 219 (1902).

[5]) BRIEGLEB, G., u. G. ANGERER: Angew. Chem. **64**, 685 (1952). Naturwiss. **40**, 107 (1953).

Thioalanin (α-Aminothiopropionsäure) als Vertreter der Klasse der Thioaminosäuren.

Freie Aminothiosäuren sind unseres Wissens bisher in der Literatur nicht beschrieben. Bei der Erforschung des Verhaltens der von uns vor einiger Zeit synthetisierten Aminothiosäurephenylester [Aminoacylthiophenole[1])] haben wir nun eine Reaktion gefunden, die die neue Körperklasse bequem zugänglich macht: Läßt man auf S-Alanylthiophenol · HCl in schwach alkalischer, wäßriger Lösung H_2S einwirken, so findet sofortige Ausscheidung von Thiophenol statt, und es bildet sich unter Thiohydrolyse die gesuchte Verbindung.

$$H_2N-CH(CH_3)-CO \cdot SC_6H_5 + SH^{\ominus} \rightarrow H_2N-CH(CH_3)-COS^{\ominus} + C_6H_5SH.$$

Sie kann aus der auf p_H 6 angesäuerten Lösung in schuppigen, in einer Richtung leicht spaltbaren Kristallen gewonnen wer-

den, die sich gut aus Wasser umkristallisieren lassen (Fig. 1). Schmp.: ab 210° leichtes Sintern, dann zunehmende Bräunung, bis bei 250 bis 255° (unter H_2S Abspaltung) eine dunkelbraune zähe Schmelze resultiert. C_3H_7ONS (105,16) gef. C: 43,65; H: 6,71; N: 13,25; S: 29,73; ber. 34,26; 6,71; 13,32; 30,49. MG 98 gef. durch Formoltitr.

Im Papierchromatogramm weist Thioalanin in sehr vielen Lösungsmitteln denselben R_F-Wert wie Alanin auf. Zur Trennung vom S-freien Analogen ist die Mischung aus Methanol, Ameisensäure, Wasser (80:10:10) gut geeignet. R_F Thioalanin 0,61, Alanin 0,75. In Essigester-sek.Butanol-Wasser (15:12:4) wandert Thioalanin 4- bis 5mal rascher als Alanin. Mit *Ninhydrin* gibt es auf dem Papier einen violetten Flecken, dessen Zentrum in der für viele S-haltige Substanzen charakteristischen Weise nach gelb aufgehellt ist. Versetzt man die wäßrige Lösung mit *Nitroprussid-Na* und einigen Tropfen konz. NH_4OH, so erscheint nach einigen Minuten eine stark blaustichige, für das SH-Ion bezeichnende Färbung, die ebenfalls zum Nachweis im Papierchromatogramm dienen kann. Mit *Jod* scheidet eine wäßrige Lösung momentan Schwefel aus, wonach Alanin nachgewiesen wurde.

Fig. 1. Umkristallisation von Thioalanin aus Wasser.

Die UV-Absorption von Thioalanin in wäßriger Lösung ist in Fig. 2 (Kurve I) dargestellt. Sie zeigt ein deutliches Maximum bei 249 mμ, das wir dem Chromophor = C=S zuschreiben. Die miteingezeichnete Absorptionskurve des Thioharnstoffs (II) hat ihr Maximum an derselben Stelle, während das als typische S-Aminoacylverbindung (—S—C=O) mitgemessene S-Valyl-N-acetylcysteamin das für diese Körperklasse bezeichnende Maximum bei 235 mμ aufweist (III). Auf Grund seiner Löslichkeitseigenschaften (leichter löslich in

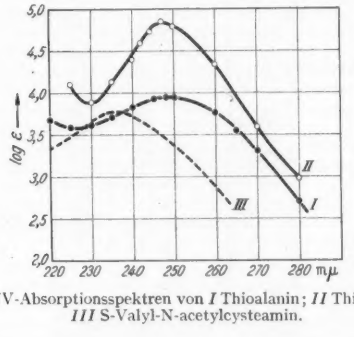
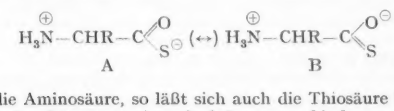


Fig. 2. UV-Absorptionsspektren von *I* Thioalanin; *II* Thioharnstoff; *III* S-Valyl-N-acetylcysteamin.

wäßriger Säure und Alkali als beim Neutralpunkt) sowie des hohen Schmelzpunktes muß man den Thioaminosäuren zwitterionische Struktur zuschreiben. Ob hierbei ein bestimmtes Atom Träger der negativen Ladung ist (Formel A oder B), oder ob Resonanz zwischen der Thiolat (A)- und Thionat (B)-Form herrscht, wird sich wohl an Hand des Infrarotspektrums entscheiden lassen.



Wie die Aminosäure, so läßt sich auch die Thiosäure in sodaalkalischer Lösung zu einer *Carbobenzoxyverbindung* umsetzen. N ber. 5,85, gef. 5,66. Sie verändert sich bei der Schmelzpunktnahme nach anfänglicher Erweichung zu einer unschmelzbaren Masse. Die wäßrige Lösung des Thioalanins gibt beim Zusatz von verdünnter *Kupfer*acetatlösung eine prächtig violette Färbung, die nach einiger Zeit unter Ausscheidung von CuS verschwindet. Mit $Hg^{2\oplus}$ tritt erst beim Erhitzen aus der klaren Lösung ein dunkler Niederschlag auf.

Das Wachstum von *Staph. aureus* in Bouillon wird durch die Verbindung erst in einer Konzentration von 1 mg/cm³ gehemmt.

Mainz, Organisch-Chemisches Institut der Universität.
Frankfurt a.M., Institut für Organische Chemie der Universität.

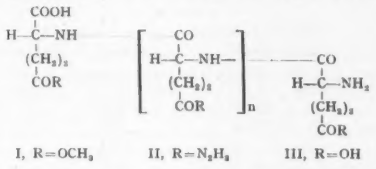
THEODOR WIELAND und DOROTHEE SIEBER.

Eingegangen am 16. März 1953.

[1]) WIELAND, TH., u. W. SCHÄFER: Liebigs Ann. Chem. **576**, 164 (1952).

Synthese der α-D-Polyglutaminsäure.

Es wurde vor kurzem berichtet[1]), daß das aus dem synthetisch leicht zugänglichen Polyester gewinnbare Polyhydrazid der α-L-Polyglutaminsäure mit verdünnter Salzsäure zur optisch reinen α-L-Polyglutaminsäure hydrolysiert werden kann. Dasselbe Verfahren wurde jetzt zur Darstellung der α-D-Polyglutaminsäure herangezogen (I→II→III).



Wie zu erwarten war, zeigt die α-D-Polyglutaminsäure die gleichen Eigenschaften wie ihr L-Antipode, mit Ausnahme der Drehungsrichtung, die entgegengesetzt (rechts) ist.

Aus dem Wert des Aminostickstoffes ließ sich ein Molekulargewicht von 5400 bis 5600 berechnen. Dieser Wert, der eine Gliederzahl von 42 bis 43 anzeigt, steht ganz nahe zu den Molgewichten, die von IVÁNOVICS und BRUCKNER[2]) bei der nativen, serologisch hoch aktiven D-Polyglutaminsäure gefunden wurden. Eingehendere Untersuchungen zeigten, daß diese Gliederzahl auch für die bereits beschriebene[1]) α-L-Polyglutaminsäure zutrifft; der früher angegebene niedrigere Wert (Molekulargewicht 2300, Gliederzahl 18) ist somit in diesem Sinne zu berichtigen.

Die positive Biuretreaktion, die spärliche Wasserlöslichkeit und der Abfall des Drehungsvermögens in alkalischer Lösung bei Raumtemperatur stellen charakteristische Eigenschaften der α-D-Polyglutaminsäure dar, die im krassen Gegensatz zu den Eigenschaften der natürlichen D-Polyglutaminsäure[2]) stehen. Daraus findet das schon durch Abbau bewiesene[3]) Vorherrschen der γ-Glutamylbindungen im natürlichen Polypeptid eine erneuerte Bestätigung.

Gleichzeitig mit unserer früheren Mitteilung[1]) haben GREEN und STAHMANN[4]) darüber berichtet, daß eine schonende Verseifung des Äthylesters der α-L-Polyglutaminsäure mit alkoholischer Kalilauge ohne nennenswerte Razemisierung verläuft und somit auf diesem Wege α-L-Polyglutaminsäure in praktisch optisch reinem Zustand gewonnen werden kann. Selbstredend ließe sich dieses Verfahren auch zur Synthese der D-Antipode heranziehen. Die so gewinnbare α-Polyglutaminsäure ist aber nicht einwandfrei, da sie ihre Aminogruppe infolge eines während der Verseifung des Polyesters stattfindenden Pyrrolidonringschlusses eingebüßt hat[4]).

Eine ausführliche Mitteilung erscheint in den Acta Chim. Hung.

Budapest, Organisch-Chemisches Institut der Universität.
V. BRUCKNER, J. KOVÁCS und K. KOVÁCS.

Eingegangen am 9. April 1953.

[1]) BRUCKNER, V., J. KOVÁCS u. K. KOVÁCS: Naturwiss. **39**, 380 (1952).
[2]) IVÁNOVICS, G., u. V. BRUCKNER: Naturwiss. **25**, 250 (1937). — Z. Immun.forsch. **90**, 304; **91**, 175 (1937). — BOVARNICK, M.: J. of Biol. Chem. **145**, 415 (1942). — HANBY, W. E., u. H. N. RYDON: Biochemic. J. **40**, 297 (1946).
[3]) KOVÁCS, J., u. V. BRUCKNER: Research [London] **5**, 194 (1952). — Chem. Soc. **1952**, 4255. — BRUCKNER, V., J. KOVÁCS u. H. NAGY: Chem. Soc. **1953**, 148.
[4]) GREEN, M., u. M. A. STAHMANN: J. of Biol. Chem. **197**, 771 (1952).

Ein weiterer Beitrag zur Strukturermittlung der nativen D-Polyglutaminsäure.

Es wurde vor kurzem durch Abbau bewiesen[1]),[2]), daß in der nativen D-Polyglutaminsäure[3]),[4]) γ-Glutamylbindungen (I)

vorherrschen. Der Abbau nahm folgenden Weg: Der aus dem Polypeptid dargestellte Polymethylester (IIa) wurde zum Polyhydrazid (IIb) bzw. Polyamid (IIc) umgesetzt, diese Produkte dem CURTIUSschen bzw. HOFMANNschen Abbau unterworfen und das Abbauprodukt (III) mit Salzsäure hydrolysiert; im Hydrolysat ließ sich auf präparativem Weg nur β-Formylpropionsäure (IV) (als p-Nitrophenylhydrazon), nicht aber $\alpha.\gamma$-Diaminobuttersäure (VIII) nachweisen.

Aus der Menge des beim Abbau des Polyamids (IIIc) herausgewonnenen β-Formylpropionsäure-p-nitrophenylhydrazons konnte geschlossen werden[2]), daß mit α-Glutamylbindungen[4]),[5]) (V) im Polypeptid kaum mehr gerechnet werden kann. Diese Anschauung wurde dadurch noch weitgehender bekräftigt, daß die synthetisch gewonnene α-Polyglutaminsäure[6]) in ihren charakteristischen Eigenschaften von der nativen D-Polyglutaminsäure stark abweicht und ihr analoger Abbau, der mit ebenso kleinen Mengen (50 bis 100 mg) durchgeführt wurde[7]) wie der Abbau des nativen Polypeptids, in präparativ (als Dipicrat oder Diflavianat) scharf nachweisbarer Menge die erwartete (V→VIa—c→VII→VIII) $\alpha.\gamma$-Diaminobuttersäure (VIII) lieferte.

Da nun gegen die genügende Empfindlichkeit der präparativen Nachweisbarkeit der $\alpha.\gamma$-Diaminobuttersäure ein Einwand erhoben werden kann, wurden jetzt 40 bis 70 mg des aus nativer D-Polyglutaminsäure dargestellten Polyhydrazids bzw. Polyamids in der a. a. O.[1]),[2]) beschriebenen Art abgebaut und die Hydrolysate nach entsprechender Vorbereitung papierchromatographisch untersucht. Auf das Papier wurden aus der wäßrigen Endlösung (0,1 ml) der Vorbereitung 0,005 ml Tropfen aufgetragen. Lösungsgemisch Butanol-Eisessig-Wasser, Entwicklung mit Ninhydrin.

Als Abbauprodukt ließ sich auch chromatographisch keine $\alpha.\gamma$-Diaminobuttersäure nachweisen, hingegen erschien sie sehr deutlich, wenn sie — wie dies bei Kontrollversuchen der Fall war — dem Hydrolysat noch vor der Vorbereitung zur Chromatographie in einer Menge von 0,3 bis 0,4 mg zugesetzt worden war. Sonst erschien im Chromatogramm nur Glutaminsäure, deren Herkunft größtenteils darauf zurückzuführen ist, daß eine vollständige, sämtliche Carboxylgruppen berührende Umsetzung der D-Polyglutaminsäure zum Polyhydrazid bzw. Polyamid nicht durchführbar war.

Es ist hervorzuheben, daß bei D-Polyglutaminsäuren verhältnismäßig niedrigeren Molgewichtes (6400 bis 9000), die aus dem Nährboden entsprechender *B. subtilis*-Stämme abgetrennt worden sind[3]), und bei Präparaten hohen Molgewichtes (etwa 45000), die aus der Kapsel der Milzbrandbazillen spezieller Art[4]) isoliert wurden, dasselbe Ergebnis gefunden wurde.

Die empfindliche papierchromatographische Untersuchung bestätigt somit weitgehend die eingangs erwähnte Aussage über die Struktur der nativen D-Polyglutaminsäure und spricht entschieden gegen die frühere Anschauung[4]),[5]), daß in Präparaten höheren Molgewichtes α-Glutamylbindungen vorherrschen und in Präparaten niedrigeren Molgewichtes sogar die Ausschließlichkeit dieses Bindungstyps anzunehmen ist. Man gewinnt eher den Eindruck, als ob das native Polypeptid — unabhängig von seinem Molgewicht — die Struktur einer γ-D-Polyglutaminsäure inne hätte.

Eine ausführliche Mitteilung erscheint in den Acta Chim. Hung.

Budapest, Organisch-Chemisches Institut der Universität.

V. BRUCKNER, J. KOVÁCS und I. KANDEL.

Eingegangen am 9. April 1953.

[1]) KOVÁCS, J., u. V. BRUCKNER: Research [London] **5**, 194 (1952). — Chem. Soc. **1952**, 4255.
[2]) BRUCKNER, V., J. KOVÁCS u. H. NAGY: Chem. Soc. **1953**, 148. — BRUCKNER, V., J. KOVÁCS, K. KOVÁCS u. H. NAGY: Experientia [Basel] **9**, 63 (1953). — BRUCKNER, V., J. KOVÁCS u. G. DÉNES: Nature (im Druck).
[3]) IVÁNOVICS, G., u. V. BRUCKNER: Naturwiss. **39**, 380 (1952). — Z. Immun.forsch. **90**, 304; **91**, 175 (1937). — BOVARNICK, M.: J. of Biol. Chem. **145**, 415 (1942).
[4]) HANBY, W. E., u. H. N. RYDON: Biochemic. J. **40**, 297 (1946).
[5]) RYDON, H. N.: Biochem. Soc. Symposia **1948**, No 1, 42.
[6]) BRUCKNER, V., J. KOVÁCS u. K. KOVÁCS: Naturwiss. **39**, 380 (1952). — Acta chim. Hung. (im Druck).
[7]) KOVÁCS, J., V. BRUCKNER u. K. KOVÁCS: Chem. Soc. **1953**, 145. — BRUCKNER, V., J. KOVÁCS u. K. KOVÁCS: Chem. Soc. (im Druck).

Die quantitative Bestimmung von Mutterkornalkaloiden auf Papierchromatogrammen.

Die Lage der Mutterkornalkaloide auf einem Papierchromatogramm kann durch ihre intensive hellblaue Fluoreszenz im UV-Licht festgestellt werden. Die Intensität der Fluoreszenz ist aber bei den einzelnen Alkaloiden verschieden, weshalb eine quantitative Auswertung solcher Chromatogramme durch direkten Vergleich der Fluoreszenzintensität und Größe der Flecke erhebliche Fehler ergibt. Versuche, die Alkaloide mit organischen Lösungsmitteln zu extrahieren, führten ebenfalls zu unbefriedigenden Ergebnissen, auch wenn das Papier vor der Extraktion schwach alkalisiert wurde. BRINDLE, CARLESS und WOODHEAD[1]), die Gemische einiger Mutterkornalkaloide auf gepuffertem Papier trennten, empfehlen eine Extraktion der Alkaloide mit kaltem 50%igem Alkohol, konnten jedoch besten Falles nur 78 bis 96% der auf das Papier aufgebrachten Alkaloide wiederfinden.

Folgendes einfache Verfahren ist dagegen geeignet, die papierchromatographisch getrennten Mutterkornalkaloide tatsächlich quantitativ zu erfassen. Die ausgeschnittenen, im UV-Licht fluoreszierenden Zonen der einzelnen auf WHATMAN-Papier Nr. 1 getrennten Alkaloide [s. vorläufige Mitteilung[2])] werden in einer Schliffeprouvette mit einer gemessenen Menge 1%iger wäßriger Weinsäurelösung (1 Vol.-Teil) und dem doppelten Volumen (2 Vol.-Teile) Dimethylaminobenzaldehyd-Reagens [s. [3])] versetzt, bis zur Zerfaserung geschüttelt und die durch Abpressen auf einem geeigneten Filter (z. B. Glassinternutsche) gewonnenen klaren, blauen Farblösungen photometriert[3]). Da die gemessenen Extinktionen dem Lysergsäureanteil jedes einzelnen Alkaloides entsprechen, kann daraus der Alkaloidgehalt der papierchromatographisch erhaltenen Fraktionen berechnet werden.

Zur Überprüfung der Genauigkeit der Methode wurden jeweils gleiche Mengen einer Chloroformlösung reiner Mutterkornalkaloide a) in einer Eprouvette, b) auf einem Stück WHATMAN-Filtrierpapier Nr. 1 abgedunstet, c) nach Aufbringen auf das Papier mit geeigneten Lösungsmitteln chromatographiert und die fluoreszierenden Zonen ausgeschnitten. In allen drei Fällen erhielten wir stets übereinstimmend die gleichen Resultate, wobei die Berechnung der Menge des vorliegenden Alkaloides auf Grund des allein für die Farbreaktion maßgebenden Lysergsäure- bzw. Isolysergsäureanteils erfolgte. Das Verfahren ermöglicht — nach papierchromatographischer Trennung — die quantitative Bestimmung von Ergometrin, Ergometrinin, Ergotamin, Ergotaminin, Ergosin, Ergosinin, Ergocristin, Ergocristinin, Ergokryptin, Ergokryptinin, Ergocornin und Ergocorninin in einer Mischung aller genannten Alkaloide, wie sie im Mutterkorn und seinen Zubereitungen, einschließlich der Rohalkaloide und daraus hergestellter Präparate, vorliegen können.

Pharmakognostisches Institut der Universität Wien.

M. PÖHM und L. FUCHS.

Eingegangen am 13. März 1953.

[1]) BRINDLE, H., J. E. CARLESS u. H. B. WOODHEAD: J. Pharm. Pharmacol. **3**, 793 (1951).
[2]) FUCHS, L., u. M. PÖHM: Scientia pharmac. **19**, 232 (1951).
[3]) FUCHS, L.: Scientia pharmac. **18**, 93 (1950).

Verbesserung des Trennungseffektes bei der Papierchromatographie durch die Formgebung des Papierstreifens.

Bei den Arbeiten auf dem Gebiet der Papierchromatographie zeigt sich immer wieder, daß Verbindungen mit sehr ähnlichen R_f-Werten innerhalb erträglicher Zeiten und Wanderungsstrecken nur unvollkommen zu trennen sind. Nun haben K. V. Giri und N. A. N. Nao[1]) kürzlich eine Arbeitsweise beschrieben, die sie Zirkularchromatographie nennen. Das Wesen der Methode besteht darin, daß in einem kreisrunden Filtrierpapier von 20 bis 25 cm Durchmesser in der

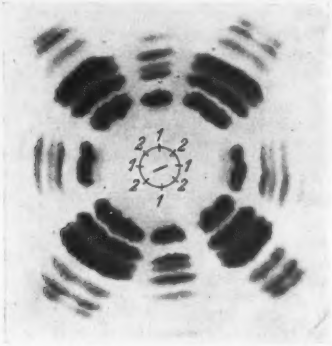


Fig. 1. Lösungsmittel zur Entwicklung der Chromatogramme: sek. Butanol, Eisessig, Wasser im Verhältnis 16:4:5. *1* Aminosäuregemisch; *2* Hefehydrolysat.

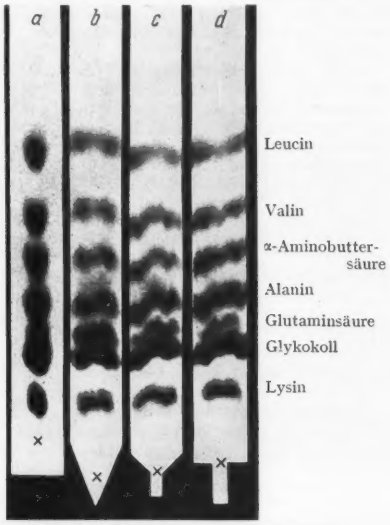


Fig. 2. × Startpunkt; *a* alte, *b*—*d* neue Arbeitsweise.

Mitte ein Kreis von 4 cm Durchmesser gezogen wird, auf dessen Peripherie man punktförmig in gleichen Abständen das zu untersuchende Gemisch aufträgt. Ein in der Mitte durch einen Schlitz gestreckter Docht aus Papier saugt das Lösungsmittelgemisch aus einer Petri-Schale nach oben, während eine gleich große Petri-Schale, darübergestellt, das Papier in seiner Lage festhält. Die Trennungseffekte dieser Arbeitsweise sind besser als die der üblichen Methode, wie die beiliegende Fig. 1 der Trennung eines Aminosäuregemisches bzw. eines Hefehydrolysates zeigt. (Anfärbung mit der in der vorhergehenden Arbeit[2] beschriebenen Methode.) Für die Identifizierung von Verbindungen, z. B. Aminosäuren, ist daher diese Methode der bisher beschriebenen Arbeitsweisen überlegen.

Für eine quantitative Auswertung der Flecken stößt jedoch die photometrische Messung auf Schwierigkeiten. In der Annahme, daß der bessere Trennungseffekt der Zirkularchromatographie auf der radialen Ausbreitung des Lösungsmittelgemisches auf eine immer größer werdende Papierfläche beruht, haben wir durch systematische Versuche gefunden, daß sich die verbesserte Trennungswirkung der Zirkularchromatographie übertragen läßt auf die übliche Arbeitsweise mit rechteckigen Papierstreifen, wenn man

1. die Papierstreifen am unteren Rande zuspitzt oder sie mit einer Zunge versieht (s. Fig. 2),
2. das Substanzgemisch nicht strichförmig, sondern punktförmig an der in der Fig. 2 bezeichneten Stelle aufträgt.

In der Fig. 2 sind die gleichen Aminosäuren aufgetragen, und der Trennungseffekt der alten Arbeitsweise ist der durch die Formgebung des Papierstreifens verbesserten Methode gegenübergestellt. Von unten nach oben handelt es sich um folgende Aminosäuren: Lysin, Glykokoll, Glutaminsäure, Alanin, α-Aminobuttersäure, Valin und Leucin.

Aus dem Institut für landwirtschaftliche Technologie Weihenstephan der Technischen Hochschule München.

Fritz Reindel und Walther Hoppe.

Eingegangen am 14. März 1953.

[1]) Giri, K.V., u. N. A. N. Nao: Nature [London] **169**, 923 (1952).
[2]) Reindel, F. u. W. Hoppe, Naturwiss. **40**, 221 (1953).

Papierchromatographischer Nachweis einer ATP-ähnlichen Verbindung bei chlorophyllhaltigen Pflanzen.

Bei Untersuchungen über den Zusammenhang von Phosphathaushalt und Photosynthese[1]) ist die Feststellung der Höhe der Einlagerung von Phosphat (^{32}P) in Adenosintriphosphat (ATP) besonders wichtig. Hierfür ist zunächst der Nachweis von ATP in chlorophyllhaltigen Pflanzen erforderlich. Da hierüber bisher erst wenige Untersuchungen[2]) vorliegen, lag uns daran, auch bei der Grünalge *Ankistrodesmus* und bei *Helodea* ATP festzustellen.

In die Pflanzen wurde unter verschiedenen Photosynthesebedingungen ^{32}P eingelagert und mit 83% Äthylalkohol, seltener mit kalter, 10%iger Trichloressigsäure (TES) extrahiert. Die Trennung geschah papierchromatographisch mit Whatmanpapier I in Isobuttersäure-Eisessig-Wasser (20:0,8:14)[3]), in Butanol-Eisessig-Wasser (74:19:50)[4]) bzw. in Ameisensäure-Äthylalkohol-Wasser (15:80:5)[5]). Als Vergleichssubstanzen dienten ATP, sowie Adenosin und Adenin[6]). Die verwendete Waldhof-ATP (Vergleichs-ATP) enthielt neben

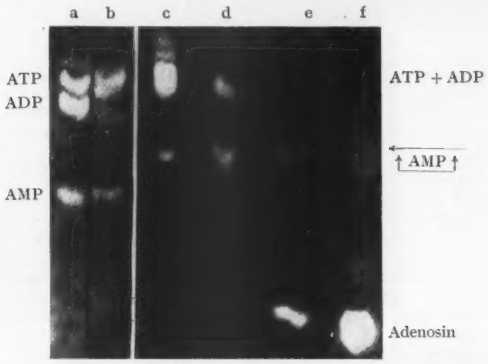


Fig. 1. Vergleich von Algenextrakten mit Vergleichs-ATP. UV-Absorption bei 260 mμ. a: ATP 103; b: Alk. 103; c: ATP 117; d: Alk. 117; e: Alk. 117; f: ATP 117. a u. b: Isobuttersäure, 18 Std absteigend. c—f: Butanol, 36 Std absteigend. a, c, f: Vergleichs-ATP. b, d, e: Algenextrakt (Alk.). a—d: Ohne Hydrolyse. e—f: In 1n HCl bei 100° C 7 min hydrolysiert.

ATP stets auch die Abbauprodukte ADP und AMP. Das getrocknete Chromatogramm wurde bei 260 mμ (Osram Hg-Lampe; Quarzoptik; Chlor-Bromgas-Filter; $CuSO_4$+$NiSO_4$-Filter; UG 5 Schott u. Gen.) auf Agfastat-Papier photographiert[7]).

Das UV-Absorptionsbild des Chromatogramms von *Ankistrodesmus* (Alkohol) zusammen mit Vergleichs-ATP zeigten Fig. 1a und b (Isobuttersäure) und Fig. 1c und d bzw. Fig. 2a—c (Butanol). Die Lage der Absorptionsflecken der Algenextrakte stimmt also in beiden Fällen mit der Vergleichs-ATP überein. Das gleiche gilt für Ameisensäure trotz anderer Lage der R_F-Werte. Wurde mit TES extrahiert, so blieb auch hier die übereinstimmende Lage der UV-Absorptionsflecken erhalten. Die charakteristische Fluoreszenzfarbe der UV-Absorptionsflecken der Vergleichs-ATP war beim Algenextrakt

die gleiche. Um sicherzustellen, daß die bei 260 mμ aufgetretene UV-Absorption nicht von hier noch absorbierenden aromatischen Aminosäuren herrührte, wurden Chromatogramme mit Ninhydrin besprüht. Eine Überlagerung von Aminosäuren mit den UV-absorbierenden Flecken trat aber nicht auf.

Bei ^{32}P-Einlagerung zeigte sich (Fig. 2) übereinstimmend bei den benutzten Lösungsmitteln, außer anderen hier nicht berücksichtigten mit ^{32}P markierten Flecken, eine deutliche ^{32}P-Einlagerung in den UV-absorbierenden Flecken. P-Färbungen mit dem Sprühtest nach BANDURSKI und AXELROD[5]) erbrachten übereinstimmende Ergebnisse.

Der Pentosenachweis konnte noch nicht eindeutig gesichert werden, da andere Zucker mit fast gleichen R_F-Werten sich vorläufig störend bemerkbar machten.

Weiter wurde die Veränderung der UV-Absorptionsflecken von Algenextrakten und Vergleichs-ATP nach fortschreitender Hydrolyse und anschließender Chromatogrammentwicklung in den drei benutzten Lösungsmitteln verfolgt

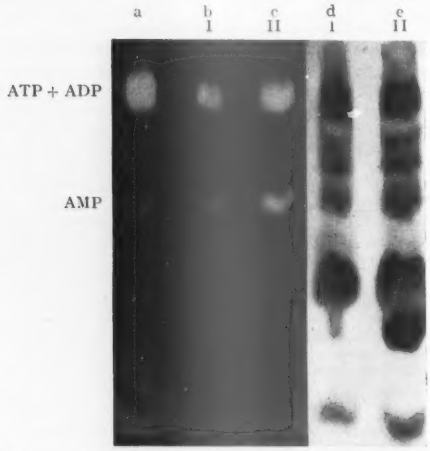


Fig. 2. UV-Absorption bei 260 mμ von Algenextrakt und Vergleichs-ATP und zugehöriges Radioautogramm des Algenextraktes mit ^{32}P. Butanol. 60 Std absteigend. a: Vergleichs-ATP (82). b—e: Algenextrakt (Alk; 82). I u. II: ^{32}P unter verschiedenen Bedingungen eingelagert.

(Fig. 1c—f). Nach 7 min Hydrolyse tritt in Übereinstimmung mit Vergleichs-ATP und Vergleichs-Adenosin im Algenextrakt neu ein „Adenosin"-Fleck auf. Wie zu erwarten, enthält dieser UV-Absorptionsfleck keine ^{32}P-Einlagerung.

Abgesehen von *Ankistrodesmus* wurden auch Blätter von *Helodea* untersucht. Bei *Helodea* war wegen geringeren Ausgangsmaterials die Intensität der UV-Absorption wesentlich geringer, aber im übrigen konnte die Existenz der gleichen Verbindung wahrscheinlich gemacht werden. Es ist also mit mindestens einer ATP-ähnlichen Verbindung außer bei Flagellaten auch in anderen grünen assimilierenden Pflanzen zu rechnen. Die Versuche werden fortgesetzt. Eine ausführliche Darstellung erfolgt später.

Botanisches Institut der Tierärztlichen Hochschule, Hannover. W. SIMONIS und L. SCHWINCK.

Eingegangen am 23. März 1953.

[1]) SIMONIS, W., u. K. H. GRUBE: Z. Naturforsch. **7b**, 194 (1952). GRUBE, K. H.: Planta **42** (1953) (im Druck).

[2]) ALBAUM, H. G., A. SCHATZ, S. H. HUTNER u. A. HIRSHFELD: Arch. of Biochem. **29**, 210 (1950). — ALBAUM, H. G., H. OGUR u. A. HIRSHFELD: Arch. of Biochem. **27**, 130 (1950). — ALBAUM, H. G.: Annual. Rev. Plant Physiol. **3**, 35 (1952).

[3]) Für die Mitteilung der Zusammensetzung des Isobuttersäureregemisches sind wir Herrn Prof. TURBA, Mainz, zu Dank verpflichtet.

[4]) BENSON, A. A., I. A. BASSHAM, M. CALVIN, T. C. GOODALE, V. A. HASS u. W. T. STEPKA: J. Amer. Chem. Soc. **72**, 1710 (1950).

[5]) BANDURSKY, B. S., u. B. AXELROD: J. of Biol. Chem. **193**, 425 (1951). — HANES, C. S., u. F. A. ISHERWOOD: Nature [London] **164**, 1107 (1949).

[6]) Zellstoffabrik Waldhof, Wiesbaden, pharmazeutische Abteilung.

[7]) MARKHAM, R., u. I. D. SMITH: Nature [London] **163**, 251 (1949). — TURBA, F., u. M. TURBA: Naturwiss. **38**, 188 (1952).

Zur biologischen Oxydation von Oxalsäure.

Der Mechanismus der biologischen Oxydation der im Pflanzenreich weit verbreiteten Oxalsäure[1]) war vor etwa einem Jahrzehnt Gegenstand ausführlicher Diskussionen[2]). Daß diese Oxydation — zu CO_2 und H_2O bzw. H_2O_2 — einer katalysierenden Einwirkung bedarf, ist unmittelbar klar, da Oxalsäure an sich gegen Sauerstoff (Luft) durchaus beständig ist. Im pflanzlichen Abbau ist dieser Katalysator ein Enzym (E), dessen Wirkungsweise damals mit Schaffung der seinerzeit viel diskutierten „aktiven Oxalsäure" verknüpft schien. *Nun aber gibt es eine solche nicht*; vielmehr sind die auffallenden Reduktionswirkungen, die Oxalsäure gelegentlich zeigt, auf oxydative Bildung eines sich zwischen Oxalsäure und CO_2, einschiebenden Radikals, des Oxalatoions $(COO)_2^-$, zurückzuführen[3]).

Dieses Radikal, gemäß der Umsetzung[4])

$$E + (COO)_2^{2-} \rightarrow E^- + (COO)_2^-$$

gebildet, vermag Angriff von Sauerstoff auf Oxalsäure (Oxalat) *indirekt* zu veranlassen, nämlich auf dem Wege über Zwischenbildung des reaktionsfähigen Sauerstoffmolekelions O_2^-:

$$(COO)_2^- + O_2 \rightarrow O_2^- + 2\,CO_2,$$

das, in Gegensatz zu O_2, die Molekelgattung $(COO)_2^{2-}$ oxydierend anzugreifen vermag:

$$(COO)_2^{2-} + O_2^- \rightarrow (COO)_2^- + \begin{cases} 2\,O^- (+\,2\,H^+ \rightarrow 2\,OH) \\ O_2^{2-} (+\,2\,H^+ \rightarrow H_2O_2) \end{cases}$$

$$OH + (COO)_2^{2-} \rightarrow (COO)_2^- + OH^-.$$

Auf diese Weise wird das Radikal $(COO)_2^-$ *regeneriert*, so daß, trotz seiner dauernd minimalen Konzentration, es *bilanzgemäß* zu merklichem — erheblichem — Ausmaß der Umsetzung zwischen Sauerstoff und Oxalsäure (Oxalat) zu kommen vermag.

Die minimale — stationäre — Konzentration, in die sich das katalysierende Oxalatoion automatisch einstellt, ist jene, in der seine Schaffung im Wege des angeführten Reaktionsschemas und sein Verbrauch im Wege der Schaffung von O_2^- sich eben die Waage halten. „Kettenfremde" Umsetzungen der Art[5])

$$(COO)_2^- + X \rightarrow X^- + 2\,CO_2$$

können zum Abbruch der durch das Enzym eingeleiteten Kette führen. Zur Gruppe X gehören jene vielen „Hemmungsstoffe", die im Zuge der eingangs erwähnten Publikationen[2]) aufgefunden und untersucht worden sind.

Soweit eine Radikalreaktion als gesichert gelten darf, unterliegt es somit kaum einem Zweifel, daß die biologische Oxydation von Oxalsäure auf Zwischenbildung halboxydierten Oxalations zurückzuführen ist.

63, Hamilton Terrace, London, N.W. 8. E. ABEL.

Eingegangen am 12. März 1953.

[1]) Im folgenden seien behufs Vereinfachung der Darstellung die drei „Oxalatformen" Oxalation, Bioxalation und Oxalsäure einheitlich mit $(COO)_2^{2-}$ bezeichnet.

[2]) FRANKE, W., u. K. HESSE: Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **249**, 231 (1937). — FRANKE, W., F. SCHUMANN u. B. BANERJEE: Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **278**, 24 (1943). — FRANKE, W.: Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **281**, 162 (1944).

[3]) WEISS, J.: Disc. Faraday Soc. **1947**, No 2, 188. — ABEL, E. (zum Teil mit Mitarb.): Naturwiss. **23**, 501 (1935). — Z. Elektrochem. **43**, 629 (1935). — Mh. Chem. **83**, 695 (1952) daselbst ausführliche Literaturangaben.

[4]) Reduktion und Oxydation sei schematisch im Sinne von electron transfer gedeutet; das desoxydierte Enzym wird demgemäß bei dieser Darstellung zum Elektron-Empfänger.

[5]) Siehe die vorstehende Anmerkung.

Zur Frage der Bindung des Calciums an Serumproteine II.

Frühere Versuche des einen[1]) von uns, mit Hilfe von Ionenaustauschern die Bindung des Calciums im Serum aufklären zu helfen, haben wir wiederholt bzw. unter neuen Gesichtspunkten fortgesetzt. Um nicht das Austauschgleichgewicht: Na-Austauscher + Ca-Ionen ⇌ Ca-Austauscher + Na-Ionen durch die im Serum in verhältnismäßig großer Konzentration vorhandenen Na-Ionen zu beeinflussen und dadurch die Ergebnisse zu verfälschen, wird mit einem K-Austauscher im Gegensatz zu dem früher verwendeten Na-Wofatit F gearbeitet. Die Behandlung der Seren mit dem in Wasser gequollenen Austauscher ist grundsätzlich die gleiche, wie a. a. O.

mitgeteilt, nur wird jede Serumprobe insgesamt viermal hintereinander mit jedesmal neuem K-Austauscher versetzt. Es werden Menschen-, Schweine- und Rinderserum untersucht. Bei einmaliger Behandlung des Serums mit 100 mg K-Austauscher werden etwa 65 bis 75% des Gesamt-Ca erfaßt, bei viermaliger Behandlung (also insgesamt mit 400 mg K-Austauscher) läßt sich praktisch das gesamte Ca aus dem Serum entfernen. Fig. 1 zeigt den Verlauf des Vorganges an Hand der jeweiligen Mittelwerte aus den verschiedenen Seren. Ganz anders als die Seren verhält sich eine Calciumchloridlösung gegenüber dem K-Austauscher. Aus ihr kann im *ersten* Arbeitsgang mit der gleichen Austauschermenge (100 mg) praktisch die Gesamtmenge an Ca (97%) gebunden werden (siehe Fig. 1). Dadurch wird bestätigt, daß der Zustand des Ca im Serum nicht nur ein solcher einfacher Ionen ist, sondern daß auch mindestens ein Teil des Serum-Ca in einer anderen Bindungsart vorliegen muß. Diese Bindung an die Eiweißstoffe kann aber nur ziemlich locker sein, denn auch dieses „gebundene" Ca kann bei den folgenden Behandlungen vollständig vom K-Austauscher gebunden werden.

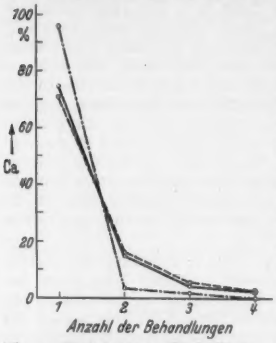


Fig. 1. Fraktionierte Entkalkung von natürlichem Serum ———; von aufgekalktem Serum — — —; von $CaCl_2$-Lösung —·—·—.

Werden nun die Serumarten, die in der beschriebenen Weise vollständig von Ca befreit sind, mit einer bestimmten Menge Ca-Austauscher eine gewisse Zeit (30 bis 60 min) lang gerührt, so nehmen sie wieder Ca auf, wobei sie sich kaum voneinander unterscheiden. Werden hierbei auf 10 ml Ca-freies Serum bis zu 50 mg Ca-Austauscher angewendet, so liegt die Menge des wieder aufgenommenen Ca bei 10 bis 15 mg-%. Wird die Menge an Ca-Austauscher bis 1000 mg gesteigert, so werden in reproduzierbarer Weise größere Mengen Ca aufgenommen (Tab. 1). Eine sichtbare Veränderung des Serums findet nicht statt. Die Wiederaufnahme größerer Mengen Ca ist von dem Vorhandensein des Eiweißes abhängig, denn 10 ml enteiweißte Serumflüssigkeit nehmen aus 100 mg Ca-Austauscher nur etwa 6 mg-% Ca auf.

Wenn nun das wieder mit Ca beladene Serum der Ca-Entfernung in genau der gleichen Weise, wie oben angeführt, durch viermalige Behandlung mit je 100 mg K-Austauscher unterworfen wird, so gibt es das Ca in praktisch genau der gleichen Weise und fast unabhängig von der wieder aufgenommenen Menge vollständig ab wie das ursprüngliche Serum (s. Fig. 1). Dieser bemerkenswerte Befund kann nur so gedeutet werden, daß das Serumeiweiß, wie schon früher[1]) erwähnt, echte Austauschereigenschaften besitzt, so daß es in der Lage ist, reversibel Ionen, hier Ca-Ionen, auszutauschen, was für die Stoffwechselvorgänge von größter Bedeutung sein dürfte. Die hier geschilderten Vorgänge können als neues und schönes Beispiel eines „Kontaktaustausches"[2]) bezeichnet werden. Hierbei ist der eine Austauscher der kolloide Eiweißstoff, der andere das Kunstharz.

Tabelle 1. *Wiederaufnahme von Ca durch Ca-freies Serum mittels einmaliger Behandlung von Serum mit verschiedenen Mengen Ca-Amberlite IR 120.*

Art des Serums	Mensch		Schwein	Rind			
mg Ca-Amberlite je 10 ml Serum	40	660	40	40	50	200	1000
Aufgenommene Menge Ca in mg-% (durch Veraschung bestimmt)	10,9	35,4	10,8	10,4	15,7	32,7	68,8

München, Institut für Anorganische Chemie der Universität.
Regensburg, Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Philosophisch-Theologischen Hochschule.
ROBERT KLEMENT, MARIANNE STREHLE und HANS GROSS.

Eingegangen am 23. Februar 1953.

[1]) KLEMENT, R.: Naturwiss. **37**, 211 (1950).
[2]) DEUEL, H., L. ANYAS-WEISS u. J. SOLMS: Experientia [Basel] **7**, 294 (1951). — Helv. chim. Acta **33**, 2171 (1950).

Über die Lokalisation der Aristolochiasäure im Samen von Aristolochia Clematitis L.

Bei der Darstellung von Aristolochiasäure aus verschiedenen Aristolochiaceen wurde diese Säure unter anderem auch aus den Samen von *Aristolochia Clematitis* L. isoliert und ihre Identität mit den aus den übrigen Drogen gewonnenen Säuren festgestellt [GÄNSHIRT[2])]. Es erhob sich nun die Frage, in welchem Teil des Samens die Aristolochiasäure eingelagert ist. In orientierenden Versuchen wurde die Samenschale vom Endosperm getrennt und beide Teile für sich mit Petroläther, Äther und Alkohol extrahiert. Nur aus Äther- und Alkoholextrakt der Samenschale konnte dabei nach der von GÄNSHIRT[2]) ausführlich wiedergegebenen Gewinnungsmethode Aristolochiasäure erhalten werden. Die Aristolochiasäure mußte daher in einer Zellage der schon von SOLEREDER[3]) ausführlich beschriebenen Samenschale enthalten sein.

Abgesehen von dem Raphenpolster setzt sich die Samenschale aus fünf Zellschichten zusammen. Die äußerste Zellage besteht aus Parenchymzellen, die verholzt und getüpfelt sind. Die darunterliegende Zellage, die uns noch besonders interessieren wird, setzt sich aus parenchymatischen Zellen zusammen. Die zur Samenoberfläche senkrecht stehenden Wände dieser Zellen sind durch eine eigenartig braungefärbte Substanz so verdickt, daß sich das Zellumen zum Endosperm hin etwas trichterförmig verjüngt; auf dem Grunde dieses Trichters liegt je ein Einzelkristall. An diese Zellage schließen sich zwei senkrecht zueinander verlaufende Faserschichten und eine an das Endosperm angrenzende parenchymatische Zellschicht an.

Die Aristolochiasäure sollte nun durch eine Mikroreaktion in einer dieser Zellschichten nachgewiesen werden. CASTILLE[1]) erwähnt schon 1922, daß Spuren von Aristolochiasäure, in Essigsäureanhydrid gelöst, mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure intensive Grünfärbung ergeben. In der kristallführenden Zellschicht der Samenschale konnte durch diese Farbreaktion Aristolochiasäure nachgewiesen werden. Zu diesem Zwecke legt man nicht zu dicke Querschnitte der Samenschale direkt in Essigsäureanhydrid. Bringt man das Objekt dann unter das Mikroskop und läßt von der Seite einen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zufließen, so erkennt man, daß sich die braune Verdickungsschicht dieser Zellage bei Berührung mit der Schwefelsäure auflöst und in Form dunkelgrüner Wolken in das Essigsäureanhydrid übergeht.

Im Samen von *Aristolochia Clematitis* ist die Aristolochiasäure also, wie durch eine Farbreaktion nachgewiesen werden konnte, in derjenigen Zellage der Samenschale, die einen braunen Inhalt und Oxalateinzelkristalle enthält, reichlich vorhanden.

Botanisches Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe (Direktor: Prof. Dr. U. WEBER).
HERBERT GÄNSHIRT.

Eingegangen am 1. April 1953.

[1]) CASTILLE, A.: J. Pharmacie Belg. **4**, 125, 141, 569 (1922).
[2]) GÄNSHIRT, H.: Diss. Karlsruhe 1953.
[3]) SOLEREDER, H.: Englers bot. Jb. **10**, 410 (1889).

Untersuchungen über Antibiotika aus höheren Pflanzen.

VIII. Mitteilung.

Die Heilpflanzen des MATTHIOLUS *(1611) gegen Infektionen der Harnwege und Verunreinigung der Wunden bzw. zur Förderung der Wundheilung im Lichte der Antibiotikaforschung.*

Insgesamt 1283 Arten höherer Pflanzen wurden von uns auf ihren Gehalt an Substanzen untersucht, die gegen *Staph. aureus, Esch. coli* und *B. subtilis* antibiotische Wirkungen zeigen. 378 Arten oder 29,5% erwiesen sich als mehr oder minder aktiv.

Bei Berücksichtigung der gesamten Ergebnisse von OSBORN[1]), FREERKSEN und BÖNICKE[2]) und unserer Befunde wäre bei beliebiger Auswahl der zu untersuchenden Pflanzen, also bei Auswahl nach den Gesetzen des Zufalls, 20 bis 25% aktiver Arten bzw. Gattungen zu erwarten, da von den insgesamt untersuchten 4133 Species 1066 antibiotisch wirksam waren.

Dagegen sind von den Kräutern, die MATTHIOLUS[4]) (1611) bei Infektionen der Harnwege („Tröpflinge, Versehrung und Geschwäre der Blasen, Blutharnen") verordnete, rund 64% und von den Arten, die er zur Wundheilung und Wundreinigung empfahl, 66% aktiv. Eine Auswertung der Angaben von

MATTHIOLUS kann selbstverständlich nur soweit erfolgen, wie eine Zuordnung der Heilpflanzen seines Kräuterbuches zu den Arten des LINNÉschen Systemes mit einiger Sicherheit gelingt.

Leichter ist es, die Arzneipflanzen des MATTHIOLUS den Gattungen des LINNÉschen Systemes einzuordnen. Wir suchten daher die Gattungen, denen die genannten Heilpflanzen angehören, auf ihren Gehalt an antibiotisch wirksamen Substanzen an Hand der Untersuchungen von OSBORN, FREERKSEN und BÖNICKE und WINTER und WILLEKE zu beurteilen. Von den Heilkräutern gegen Infektionen der Harnwege gehören danach rund 86%, und von den Arten, die MATTHIOLUS zur Wundheilung und Wundpflege verordnete, rund 87% Gattungen an, die eine überdurchschnittliche Zahl aktiver Pflanzen aufweisen (Tabelle 1). Doch ist diese Berechnung aus einer Reihe von Gründen mit einiger Unsicherheit behaftet, so daß uns der Vergleich der aktiven Arten als zuverlässiger erscheint.

Tabelle 1. *Aktive und inaktive Pflanzenarten und Gattungen.*
A. Unter den von MATTHIOLUS *empfohlenen Heilpflanzen.*
B. Nach Untersuchungen an zahlreichen beliebigen Pflanzenarten durch verschiedene Autoren.

A. Indikationsgebiete nach MATTHIOLUS	Von den von MATTHIOLUS benannten			
	Arten sind		Gattungen sind	
	untersucht	aktiv	näher untersucht	aktiv
„Tröpflinge oder brennende Harnwinde. — Blutharnen. Versehrung und Geschwär der Blasen"	28	18 = 64%	21	18 = 86%
„Wunden reinigen und heylen"	50	33 = 66%	31	27 = 87%
Zusammen	78	51 = 65%	52	45 = 86%

B. Autor	Zahl der Pflanzenarten	
	untersucht	davon aktiv
OSBORN	2300	358 = 16%
FREERKSEN und BÖNICKE	550	330 = 60%
WINTER und WILLEKE	1283	378 = 29,5%
Zusammen	4133	1066 = 23,4%

Anmerkung zu B: 341 Teste wurden zur Beurteilung der Aktivität der von MATTHIOLUS verordneten Arten bzw. Gattungen herangezogen. An ihnen sind WINTER und WILLEKE mit 67%, OSBORN mit 25% und FREERKSEN und BÖNICKE mit 8% beteiligt. Bei der Berechnung des normalen Prozentsatzes aktiver Pflanzen muß also berücksichtigt werden, welcher Anteil der zur Beurteilung von MATTHIOLUS gebrauchter Arten und Gattungen verwendeten Teste auf die drei Autoren fällt. Wir kommen so auf $(67 \cdot 29{,}5 + 25 \cdot 16 + 8 \cdot 60)/100 = 28{,}6\%$ aktiver Pflanzen als vergleichbaren Durchschnittswert.

Der Anteil aktiver Arten, die MATTHIOLUS bei den genannten Erkrankungen verordnete, ist also mehr als doppelt so hoch, als er sich bei Auswahl beliebiger Pflanzenarten nach den Gesetzen des Zufalls ergeben würde. Wir glauben uns daher zu der Feststellung berechtigt, daß den Verordnungen des MATTHIOLUS (zunächst gilt das nur für die hier angezogenen Indikationen) und damit wohl der Botanikerärzte des Altertums und Mittelalters unter anderem eine Empirie zugrunde liegt, die einer weiteren experimentellen Überprüfung wert ist.

Wir möchten insbesondere darauf hinweisen, daß unter anderem die Angaben der Botanikerärzte über die therapeutischen Wirkungen der Gartenkresse *(Lepidium sativum)* und der Kapuzinerkresse *(Tropaeolum maius)* durch unsere eingehenden Untersuchungen über die flüchtigen Hemmstoffe dieser Pflanzen und ihr Verhalten im Körper (WINTER und WILLEKE)[3]) bis in Einzelheiten eine erstaunliche Bestätigung gefunden haben. Weitere eklatante Beispiele werden in Kürze mitgeteilt.

Über die Ergebnisse dieser Untersuchungen wird eingehend in den Jahresberichten 1952 der Firma Dr. Madaus & Co., Köln-Merheim berichtet.

Aus der Botanischen Abteilung der Firma Dr. Madaus & Co., Köln-Merheim. Leiter: Prof. Dr. A. G. WINTER.

A. G. WINTER und LISEL WILLEKE.

Eingegangen am 28. Februar 1953.

[1]) OSBORN, E. M.: Brit. J. Exper. Path. 24, 227 (1943).
[2]) FREERKSEN, E., u. K. BÖNICKE: Z. Hyg. 132, 417 (1951).
[3]) WINTER, A. G., u. LISEL WILLEKE: Naturwiss. 39, 236 (1952); 40, 167 (1953).
[4]) MATTHIOLUS: Kräuterbuch. In der Bearbeitung von JOACHIM CAMERARIUS. Frankfurt 1611.

Ein Beitrag zur günstigen Beeinflussung schlecht resorbierbarer Implantate durch Umspritzung mit Hyaluronidase.

Aus der Klinik wird die Klage laut, daß Implantate von Preßlingen oder Kristallen kaum oder gar nicht resorbiert werden. Mitunter kann der Pathologe den nicht resorbierten Preßling in tabula vorzeigen. Man sieht dann, daß sich um das Implantat ein grobfaseriges, zirrhotisch induriertes Bindegewebe im Sinne einer Fremdkörperabkapselung („ghost formation") gebildet hat, was sicherlich von der individuellen mesenchymalen Reaktion abhängt. Öfter kommt es noch zu einer Kalksalzablagerung in die Narbe. Verständlicherweise ist die Resorption eines derartig fibrös eingemauerten Implantates erschwert, verlängert oder gar unmöglich gemacht, da es sich bei der Resorption um eine aktive Leistung des Bindegewebes handelt.

Tierexperimentell wurden Cyren A-Preßlinge bei Ratten subkutan implantiert und dabei verzögerte Resorption beobachtet. Die histologische Untersuchung ergab Vermehrung metachromatischer Substanzen im Bereich der Implantate. Es handelt sich offenbar um Mucopolysaccharide[2]),[3]) (Hyaluronsäure, Chondroitinschwefelsäure), die den Hauptbestandteil der Grund- oder Zwischensubstanz[5]) des Bindegewebes ausmachen und im jugendlichen Granulationsgewebe gehäuft vorkommen. Es ist längst bekannt, daß die Kittsubstanz des Bindegewebes überall da, wo frisches faserarmes, fibroblastisches Granulationsgewebe ausgebildet wird, z. B. im Rheumaknötchen[3]) und in frischen Narbenkeloiden[1]), mit einer Vermehrung der kolloidalen und stark viskösen Mucoproteide reagiert. Erst später kommt es zur Ausprägung kollagener Bindegewebsfibrillen. Ein ähnlicher biphasischer Prozeß wie bei der Ausbildung der Narbenkeloide liegt offenbar auch bei der fibrösen Abkapselung der Implantate vor. Außerdem ist bekannt, daß im embryonalen Mesenchym, im Gegensatz zum faserreichen kollagenen Bindegewebe, eine größere Konzentration metachromatischer Mucopolysaccharide[2]),[4]) vorzufinden ist. Andererseits unterbleibt bei fermentativem Abbau der sperrenden Körper eine zukünftige Fibrillenprägung in stärkerem Ausmaß. Es ergibt sich so die Frage, ob Mucopolysaccharide Anlaß oder Voraussetzung zur Ausprägung kollagener Bindegewebsfibrillen sind.

Auf Grund dieser Überlegungen wurden an Ratten bei mangelhafter oder nicht erfolgter Resorption die Preßlinge mit 3 Schering-Einheiten des Hyaluronidase-Präparates *Kinetin* umspritzt. Danach setzte eine normale Resorption ein, so daß nach 8 Wochen die Implantate durch die Haut nicht mehr fühlbar waren. So wurden einerseits durch Beseitigung der sperrenden Substanzen die Voraussetzungen zur planmäßigen Resorption geschaffen; andererseits aber wurde an der grundsätzlichen Depotwirkung der Cyren A-Implantate nichts geändert, da die Hyaluronidase auf die Auflösung der Preßlinge direkt keinen Einfluß hat. Bei der Obduktion wurden nur winzige Implantatreste gefunden. Bei einem Kontrolltier, dessen Implantat mit 0,4 cm^3 physiologischer NaCl-Lösung umspritzt wurde, trat dagegen die verzögerte Resorption auf. Die Resorptionsbeschleunigung beruht also nicht auf einfacher Lösung des Implantats, sondern auf der spezifischen Wirkung der Hyaluronidase. Ihr Wirkungsmechanismus äußert sich im vorliegenden Fall wie auch grundsätzlich darin, daß die quellenden und viskösen Körper der Grundsubstanz stufenweise abgebaut werden und durch die damit verbundene Änderung des physikalischen Zustandes der Kittsubstanz im Sinne einer Auflockerung des Bindegewebes eine Veränderung im Wasserhaushalt möglich wird. Es kommt ferner infolge einer Heraufsetzung der Membran- und Gefäßpermeabilität zu einer exudativen Phase, kenntlich am interstitiellen schwachentzündlichen Ödem und schließlich zu

einer umschriebenen Vasodilatation. Diese Reaktionen schaffen die Voraussetzung für eine planmäßige, ungestörte Resorption.

Die günstige Beeinflussung schlecht resorbierbarer Implantate spricht, ähnlich wie die gute Wirkung auf frische Narbenkeloide, dafür, daß in Abhängigkeit von der individuellen mesenchymalen Reaktion im frischen fibroblastischen Narbengewebe um einen solchen Preßling eine besonders starke Anhäufung von Hyaluronsäure entstehen kann. Möglicherweise ist das endogene Hyaluronsäure-Hyaluronidase-Gleichgewicht dabei gestört, kann aber durch exogene Zufuhr des Ferments wieder ausgeglichen werden. Es bleibt hierbei die Frage offen, ob infolge Beseitigung der Mucopolysaccharide dem Bindegewebe die Fähigkeit zur Fibrillenprägung in größerem Ausmaß genommen wurde. Die Tatsache, daß bereits nach 2 Injektionen *Kinetin* auf die Dauer eine stärkere Faserbildung und Abkapselung unterblieb, spricht immerhin für diese Annahme. Es ist vor einer Anwendung zu hoher Hyaluronidasedosen zu warnen, da infolge zu starker Auflockerung des Bindegewebes eine übermäßig schnelle und unökonomische Resorption erfolgen kann.

Aus dem Anatomischen Institut der Universität Mainz.
KLAUS WERNER SCHAUMKELL.

Eingegangen am 14. März 1953.

[1]) BRAUN-FALCO u. WEBER: Dermat. Wschr. **123**, 769 (1951).
[2]) FEULGEN, R.: In Handbuch der normalen und pathologischen Physiologie, Bd. 3, S. 280. Berlin: Springer 1927.
[3]) GIBIAN, H.: Angew. Chem. **63**, 105 (1951).
[4]) HOEPKE, H.: In MÖLLENDORFFS Handbuch der mikroskopischen Anatomie des Menschen, Bd. 3. Berlin: Springer 1927.
[5]) WASSERMANN, F.: In MÖLLENDORFFS Handbuch der mikroskopischen Anatomie des Menschen, Bd. 1/2. Berlin: Springer 1929.

Über die Zuverlässigkeit des Nachweises der Kornblume (Centaurea cyanus L.) in der Späteiszeit.

In den letzten Jahren wurden mehrfach — in Dänemark, England und Holland — Pollenfunde von *Centaurea cyanus* aus waldlosen oder noch waldarmen Abschnitten des Spätglazials und frühen Postglazials mitgeteilt [IVERSEN[1]), TALLANTIRE nach GODWIN[2]), VAN DER HAMMEN[3])]. Diese Funde überraschen, da die Kornblume bisher als ein Unkraut angesehen wurde, das, ursprünglich im Mittelmeergebiet beheimatet, erst mit dem Ackerbau nach Mitteleuropa gelangt ist. Es bleibt daher genauer zu prüfen, ob die fossilen Pollenkörner nicht von anderen Arten mit gleichem oder sehr ähnlichem Pollen stammen können. Die Zugehörigkeit zu *Centaurea* kann dabei als gesichert gelten, da die Pollenmorphologie der nord- und mitteleuropäischen Gattungen hinreichend bekannt ist.

Der Pollen von *C. cyanus* ist ein fast glatter Dreiporfaltpollen mit einer äquatorialen Ringfalte, die von sehr kräftigen, nach innen vorspringenden Rippen der Endexine (sog. Costae) begleitet wird. Ektexine mit dicken, verzweigten Stäbchen. Exine an den Polen dünn (3 bis 4 μ), am Äquator durch die Costae mindestens doppelt so dick. Umriß in Pollage ein Dreieck mit abgerundeten Ecken, in der Äquatorialansicht mit fast parallelen Seitenrändern, Länge meist unter 30 μ (acetolysiertes Material). Bei Untersuchungen über Pollenmorphologie und Systematik in der Gattung *Centaurea* L. s. l., bei denen bisher 90 Arten aus 36 Sektionen untersucht worden sind, wurde dieser Typ nur in der Sektion *Cyanus* DC. gefunden. In dieser lassen sich zwei Pollentypen unterscheiden: außer dem beschriebenen von *C. cyanus* ein Typ von *C. montana*. Er zeigt folgende Unterschiede zum Cyanus-Typ: Umriß in Äquatorialansicht etwa elliptisch, über 40 μ, Exine an den Polen etwa 5 μ dick, Costae nur schwach ausgebildet oder fehlend. Zum Cyanus-Typ gehört der Pollen der einjährigen Arten, die sämtlich untersucht worden sind, nämlich aus der Subsect. *Depressae: C. depressa* M. B., *pinardi* BOISS. und *cyanoides* BERGGR. et WAHLENB. und aus der Subsect. *Cyaneae: C. cyanus* L. [vgl.[4])]. Die übrigen untersuchten Arten haben den Montana-Typ, abgesehen von Übergangsformen zwischen den Typen (Montana-Typ mit stärkeren Costae) bei *C. thirkei* SCH.-BIP. und *C. pichleri* BOISS. und von einzelnen abweichenden Körnern anderer Arten, die aber bei Beachtung sämtlicher Merkmale wohl immer vom Cyanus-Typ zu trennen sind. Bei den nicht untersuchten Arten ist ein Vorkommen von Pollen vom Cyanus-Typ wahrscheinlich nur für die beiden von STEFANOFF und GEORGIEFF[4]) — von je einem Fundort in Bulgarien und Thracien — neu beschriebenen zweijährigen Arten (Subsect. *Intermediae*), da diese offenbar mit den einjährigen Arten näher verwandt sind. Alle übrigen, bisher nicht untersuchten Arten haben nahe Verwandte mit Pollen vom Montana-Typ.

Die Arten der Subsect. *Depressae*, deren Pollen mit dem von *Centaurea cyanus* verwechselt werden kann, bewohnen offene, häufig vom Menschen geschaffene Standorte im östlichen Mittelmeergebiet (*C. depressa* bis weit nach Vorderasien). Es sind keine ausgesprochenen Gebirgspflanzen darunter. Ihr Vorkommen und auch das der obengenannten, sehr seltenen zweijährigen Arten im Spätglazial wäre noch viel unwahrscheinlicher als das der Kornblume, die heute mit dem Getreideanbau fast den 70. Breitengrad erreicht. So erscheint es am wahrscheinlichsten, daß es sich bei den späteiszeitlichen Funden wirklich um Pollen von *Centaurea cyanus* oder aber um den einer nahe verwandten, heute ausgestorbenen Art handelt.

Im weiteren Verlaufe des Postglazials wurde der Pollen der Kornblume bisher erst einige Zeit nach dem Auftreten von Getreidepollen wieder gefunden [z. B. [5]), [6])]. Möglicherweise sind also die spätglazialen Populationen mit der fortschreitenden Wiederbewaldung Mitteleuropas im älteren Postglazial völlig ausgestorben, und die Art ist erst mit dem Getreidebau wieder eingeschleppt worden, in manchen Landschaften vielleicht erst mit dem stärkeren Anbau von Wintergetreide, wie es MIKKELSEN[5]) für Dänemark annimmt.

Systematisch-Geobotanisches Institut der Universität Göttingen.
G. WAGENITZ.

Eingegangen am 23. März 1953.

[1]) IVERSEN, J.: Medd. dansk. geol. Foren. **11**, 197 (1947).
[2]) GODWIN, H.: J. Ecology **37**, 142 (1949).
[3]) HAMMEN, TH. VAN DER: Leidse geol. Med. **17**, 101 (1951).
[4]) STEFANOFF, B., u. T. GEORGIEFF: Spis. bulg. Akad. **44**, 133 (1931).
[5]) MIKKELSEN, V. M.: Nationalmus. 3. Afd. Arkaeolog. Landsbyunders. Kopenhagen **1**, 122, 302 (1952).
[6]) MÜLLER, H.: Zur spät- und nacheiszeitlichen Vegetationsgeschichte des mitteldeutschen Trockengebietes. Manuskript. 1952.

Über die Beziehungen zwischen Temperatur-Akklimatisation und Hitzeresistenz bei eurythermen und stenothermen Fischarten (Squalius cephalus L. und Trutta iridea W. Gibb.).

Unter Akklimatisation wird nach HEILBRUNN[1]) ganz allgemein die Fähigkeit eines Organismus verstanden, gegenüber veränderten Umgebungseinflüssen tolerant zu werden, indem die anfängliche Reizwirkung des veränderten Außenfaktors mit der Zeit mehr oder weniger schnell abnimmt. Die Reizschwelle des Organismus wird also während dieses Vorganges erhöht.

Die unterschiedliche artspezifische Temperaturtoleranz einiger Süßwasserfische wurde in einer Reihe von Untersuchungen durch SCHLIEPER[2]), [3]) und seine Mitarbeiter analysiert. Der eurytherme Döbel, *Squalius cephalus* L., wurde in diesen Experimenten der kaltstenothermen Regenbogenforelle, *Trutta iridea* W. GIBB., gegenübergestellt. Die Befunde machten wahrscheinlich, daß die verschiedene Stoffwechselintensität, gemessen an der Höhe des Grundumsatzes und der Gewebeatmung, eine der Ursachen für die unterschiedliche thermische Valenz sei. Der Sauerstoffverbrauch der kaltstenothermen Fische war nach diesen Beobachtungen im untersuchten Temperaturbereich (5 bis 20° C) größer als derjenige der eurythermen Fischarten.

In Fortsetzung dieser Untersuchungen wurde die Resistenz des Döbels und der Regenbogenforelle gegen relativ rasche Erwärmung des Außenmediums in Abhängigkeit von der Anpassung an konstante Wassertemperaturen untersucht. Die benutzten 10 bis 11 cm langen Forellen wurden frisch aus einer Forellenzüchterei in *Münchhausen* bei *Marburg* a. d. *Lahn* bezogen. Die etwa 4 cm langen *Lahn*-Döbel waren im Institutsaquarium bereits einige Monate bei 5° C und ausreichender Fütterung gehalten worden. Die Dauer der Akklimatisation der Versuchstiere an die verschiedenen Temperaturstufen betrug jeweils eine Woche. Bei 20° C waren sämtliche Forellen bei kräftiger Durchlüftung und häufiger Erneuerung des Außenmediums ohne weiteres für eine Woche lebensfähig. Bei 25° C dagegen starben einzelne Forellen nach einigen Tagen ab; die nach einer Woche in 25° C überlebenden Exemplare wurden dann für die Resistenzversuche verwandt. Die Temperaturanpassung der Döbel bereitete keinerlei Schwierigkeiten. Die Versuchstiere wurden einzeln bei starker Durchlüftung und langsam ansteigender Temperatur des Mediums innerhalb von 2 Std letalen Temperaturen ausgesetzt. Das als Außenmedium benutzte Leitungswasser hatte einen

Kalziumgehalt von etwa 60 mg/l. Der Stillstand der Kiemendeckelbewegungen wurde als Kriterium für das Absterben bei der oberen Letaltemperatur aufgezeichnet. Erwähnenswert ist, daß sowohl Döbel als auch Forellen keine typischen Erstickungsstellungen zeigten.

Die in den Versuchsmonaten Januar—Februar 1953 durchgeführten Untersuchungen ergaben den in der Fig. 1 wiedergegebenen Befund. Mit steigender Anpassungstemperatur nimmt die Hitzewiderstandsfähigkeit beider Arten zu. Während die Resistenzkurve beim Döbel bis zu einer Akklimatisationstemperatur von 25° C etwa linear ansteigt, findet sich bei der Forelle oberhalb der Anpassungstemperatur von 15° C nur eine relativ geringe Steigerung der Hitzeresistenz. Das Vermögen der Regenbogenforelle zur Temperatur-Akklimatisation hat demnach bei mittleren Temperaturen bereits sein Maximum überschritten. Der Döbel läßt dagegen selbst bei einer Anpassungstemperatur von 25° C keine sichtbare Störung dieser Regulation erkennen. Einige untersuchte größere Döbel zeigten im Prinzip kein anderes Verhalten als die kleineren Individuen.

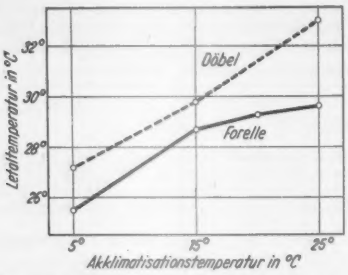


Fig. 1. Die obere Letaltemperatur des Döbels (*Squalius cephalus* L.) und der Regenbogenforelle (*Trutta iridea* W. Gibb) in Abhängigkeit von der Akklimatisationstemperatur. Versuchsmonate: Januar — Februar.

Im Spätsommer (August—September 1952) unter gleichen Bedingungen an 25° C angepaßte Regenbogenforellen wiesen eine bessere Verträglichkeit gegenüber dieser Temperatur auf als die oben genannten Wintertiere. Inwieweit hier eine jahreszeitlich endogene Regulation oder aber eine langfristige Nachwirkung der jahreszeitlichen Temperatur-Akklimatisation etwa im Sinne der Befunde von Knauthe[4]), Samokhvalova[5]) und Sumner und Doudoroff[6]) vorliegt, soll noch untersucht werden.

Zoologisches Institut der Universität Marburg a. d. Lahn.

Günter Keiz.

Eingegangen am 16. März 1953.

[1]) Heilbrunn, L. V.: An outline of general physiology, 2. Aufl. 1943.
[2]) Schlieper, C.: Biol. Zbl. 69, 216 (1950).
[3]) Schlieper, C.: Biol. Zbl. 71, 449 (1952).
[4]) Knauthe, K.: Biol. Zbl. 16, 410 (1896).
[5]) Samokhvalova, G. V.: C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS, N. s. 20, 475 (1938).
[6]) Sumner, F. B., u. P. Doudoroff: Biol. Bull. 74, 403 (1938).

Über die Reaktion des Blutbildes nach Injektion unspezifischer Reizkörperpräparate.

Es wurde die Blutbildbeeinflussung durch intravenöse Injektion verschiedener im Handel befindlicher Reizkörperpräparate (Paragen, Yatren-Casein, Pyrifer) überprüft. Als Versuchstiere dienten 30 Albinokaninchen.

Ergebnisse: *1. Rotes Blutbild.* Ein Einfluß im Sinne einer Hämoglobin-, Erythrozyten- und Reticulozytenvermehrung ließ sich im allgemeinen nur bei gegenüber der Norm verminderten Ausgangswerten feststellen. Lediglich bei höheren Pyriferdosen traten stets mäßige Erythrozytenanstiege auf (bis zu +20%), wobei der Hämoglobinwert langsamer anstieg; die Reticulozytenzahl war ebenfalls erhöht.

2. Weißes Blutbild. Nach allen Präparaten erfolgte eine Vermehrung der *Leukozytenzahl* (zwischen +40 und +140%), wobei Pyrifer die stärkste, Paragen die geringste Wirkung zeigte. Die Reaktion war meist nach 12 Std abgeklungen, nur bei Paragen kehrten die Werte erst nach 24 Std zur Norm zurück. Auffällig war bei Pyrifer das initiale Absinken (Fig. 1). Unmittelbar nach der Injektion trat bei sämtlichen Präparaten ein Anstieg der *neutrophilen bzw. pseudoeosinophilen Granulozyten auf* (Maximum um die 3. bis 5. Stunde), wobei das Ausmaß der Veränderungen eine deutliche Abhängigkeit vom Ausgangswert aufwies: Je niedriger der Ausgangswert, um so höher die prozentuale Steigerung. Diese Beziehung ließ sich in 88% der Beobachtungen ermitteln (Fig. 2). Hierdurch wird das von Wilder 1931 hervorgehobene Ausgangswertgesetz eindeutig für die Reaktion der Neutrophilen bestätigt. Ausgesprochene Linksverschiebungen ließen sich in keinem Falle nachweisen, doch kam es häufiger zu einer geringfügigen Zunahme der *Stabkernigen*. Die *Lymphozyten* sanken nach der Injektion von Paragen und Pyrifer sofort

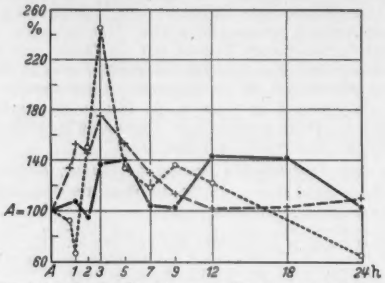


Fig. 1. Reaktion der Leukozyten nach Reizkörperinjektion. 0,8 cm³ Paragen i. v. (ausgezogene Kurve). 1,0 cm³ Yatren-Casein II i.v. (weit gestrichelte Kurve). 1,0 cm³ Pyrifer I i.v. (eng gestrichelte Kurve). Ordinate: Leukozytenzahl (in % des Anfangswertes).

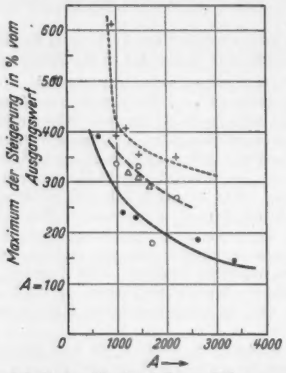


Fig. 2. Abhängigkeit der Neutrophilenreaktion vom Ausgangswert (A = 100%) bei verschiedenen Präparaten. 0,8 cm³ Paragen, 1,0 cm³ Yatren-Casein I, 1,0 cm³ Yatren-Casein II, 1,0 cm³ Pyrifer II. Abszisse: Ausgangswert A (Zahl/mm³). (Darstellung der Kurven wie bei Fig. 1.)

ab (Minimum um die 7. Std, bis zu 30% des Ausgangswertes). Bei Yatren-Casein hingegen stiegen sie in den ersten 3 bis 5 Std deutlich an (bis zu +80%), dann erst erfolgte ein Absinken der Werte. Die Ausgangswertabhängigkeit war hier nicht so deutlich ausgeprägt wie bei den Neutrophilen. Die Werte der *basophilen Zellen* zeigten bei Paragen und Yatren-Casein leichte Anstiege, bei Pyrifer waren sie vermindert. *Eosinophile und Monozyten* blieben unbeeinflußt.

Das weiße Blutbild zeigte also im allgemeinen zwar eine Reaktion, wie sie Hoff als Teil einer vegetativen Gesamtumschaltung bezeichnet. Doch sind der zeitliche Ablauf und die Intensität der Veränderungen bei den einzelnen Präparaten verschieden. Die initiale Lymphozytenvermehrung nach Yatren-Casein paßt nicht in dieses Bild. Hierin kann, ebenso wie in der mangelnden Abhängigkeit der Lymphozytenreaktion vom Ausgangswert, ein weiterer Hinweis dafür erblickt werden, daß die Lymphozyten über einen eigenen Regulationsmechanismus verfügen. Die rektal gemessene *Körpertemperatur* blieb nach Paragen und Yatren-Casein unbeeinflußt, während nach Pyrifer die zu erwartenden Temperaturanstiege nach 1 bis 2 Std einsetzen und bis zu 9 bzw. 12 Std anhielten. Die Blutbildveränderungen gingen der Temperatursteigerung voran. Doch fiel das Maximum der Neutrophilenvermehrung meist mit dem Gipfelpunkt der Temperaturkurve zeitlich zusammen.

Eine ausführliche Mitteilung der Ergebnisse wird in einer medizinischen Zeitschrift erfolgen.

Institut für Strahlenforschung der Humboldt-Universität zu Berlin. E. SPODE.

Eingegangen am 24. Februar 1953.

Dietary requirement of molybdenum by the rat.

One of the aims of experimental nutrition is to develop completely synthetic diets which supply the needs for growth, reproduction and lactation of laboratory animals. The adequacy of the synthetic diet in this respect is ultimately evaluated by a comparison with natural rations in meeting these criteria. On this basis, experimental diets have been devised which support excellent growth and even fairly good reproduction and lactation in rats. Great strides have been made in elucidating the requirements of the rat for protein (amino acids), carbohydrate, fats, vitamins, and minerals. There is no doubt, however, that unknown dietary substances remain to be discovered.

An interesting dietary factor present in liver residue which increases the level of tissue xanthine oxidase in rats receiving a synthetic diet has recently been identified in our laboratory as the trace element molybdenum, thus implicating this element in animal nutrition for the first time[1]). Microgram quantities of molybdenum per kg. diet increase the intestinal xanthine oxidase value to the same extent as a dietary supplement of 10% liver residue. The total activity of liver residue is completely accounted for by its molybdenum content and no other element studied is capable of replacing molybdenum in producing this effect[2]).

On the basis of this finding, the proposal is made that synthetic diets used in rat nutritional studies be amended to include a supplement of molybdenum. Since 40 micrograms Mo/kg. appears to be an upper optimal concentration to produce a "saturation level" of xanthine oxidase in rat intestine, it would appear unnecessary to include a larger amount of molybdenum in the diet. In the studies referred to above, supplementation of the PHILLIPS and HART salt mixture[3]) with 2.5 mgs. sodium molybdate dihydrate (reagent) per kg. salt mixture resulted in maximum xanthine oxidase values. If the salt mixture is fed at ordinary levels (about 5%), more than an adequate quantity of molybdenum will be present in the diet.

Grateful appreciation is extended to Drs. J. H. WILLIAMS, B. L. HUTCHINGS and J. J. OLESON for their interest and helpful criticism.

Lederle Laboratories Division, American Cyanamid Company, Pearl River, N.Y. E. C. DE RENZO.

Eingegangen am 7. April 1953.

[1]) RENZO, E. C. DE, E. KALEITA, P. G. HEYTLER, J. J. OLESON, B. L. HUTCHINGS and J. H. WILLIAMS: J. Amer. Chem. Soc. **75**, 753 (1953).
[2]) RENZO, E. C. DE, E. KALEITA and P. G. HEYTLER: Federat. Proc. **12**, 196 (1953).
[3]) PHILLIPS, P. H., and E. B. HART: J. of Biol. Chem. **109**, 657 (1935).

Über die Röntgenstrahlenempfindlichkeit der menschlichen Netzhaut.

Die Tatsache, daß Röntgenstrahlen bei Einwirkung auf das dunkeladaptierte Auge Lichtempfindungen verursachen können, ist seit den Anfängen radiologischer Forschung bekannt (BRANDES und DORN[1]). Alle bisherigen Untersuchungen zeigen, daß es sich um einen retinalen Effekt handelt, wobei elektroretinographische Befunde am Tier auf eine Wirkung der Strahlung auf die Photorezeptoren schließen lassen [HIMSTEDT und NAGEL[2]); THIER[3])]. Obwohl das Phänomen mehrfach für optometrische Messungen am lebenden menschlichen Auge benützt wurde [RUSHTON[4]); GOLDMANN und HAGEN[5])], liegen bisher keine Angaben über die zur Auslösung des Effektes notwendigen Strahlungsenergien vor.

Eine orientierende Bestimmung der monokularen „Helligkeitsschwelle" (Dosisleistung bei unbegrenzter Darbietungszeit) ergab die in Tabelle 1 dargestellten Werte (6 Versuchspersonen, mindestens 30 min Dunkeladaption, diffuse Bestrahlung der gesamten Netzhaut, Wellenlänge 0,4 Å). Vergleichsweise sei erwähnt, daß die Helligkeitsschwelle für weißes Licht bei Vp. 5 (angeborene Nachtblindheit) 2,1 log Einheiten über dem normalen Mittelwert lag. Auf eine Bestimmung der Schwellenstreuung wurde verzichtet, um die Möglichkeit von Schädigungen auszuschließen. Hingegen wurde versucht, bei Vp. 2 die Größenordnung der absoluten Schwelle zu ermitteln, wobei die Darbietungszeit mittels eines rotierenden Sektors stufenweise verkürzt wurde. Es ergab sich ein Anstieg der Schwellen-Dosisleistung bei gleichzeitigem Absinken der Schwellendosis, die bei 20 msec Expositionsdauer nur mehr 0,5 mr betrug. Da bei großflächigen Lichtreizen das Produkt aus Intensität und Zeit erst bei extrem kurzen Darbietungszeiten ein Minimum erreicht [„area effect" nach GRAHAM und MARGARIA[6])], besteht allerdings die Möglichkeit, daß die wahre Schwellendosis noch unter 0,5 mr liegt. Die unter diesen Bedingungen in der Rezeptorenschicht [Volumen nach den Angaben von POLYAK[7]) mit etwa 12 mm³ berechnet] absorbierte Energie entspricht $6 \cdot 10^{-4}$ erg bzw. 10^4 Quanten.

Ein direkter Vergleich mit den unter entsprechenden Bedingungen benötigten Lichtquanten ist nicht möglich, da alle derartigen Untersuchungen mit begrenzten Reizfeldern durchgeführt wurden. Immerhin zeigt eine Extrapolation der von BOUMAN und VAN DER VELDEN[8]) bestimmten Werte unter Berücksichtigung der räumlichen Summation, daß die zur Auslösung der Erregung notwendige Quantenzahl bei beiden Strahlungen in der gleichen Größenordnung liegt. Allerdings kann die Möglichkeit nicht ausgeschlossen werden, daß der Effekt der Röntgenstrahlung durch eine intraretinale Fluoreszenz vermittelt wird.

Tabelle 1.

Versuchsperson		Alter	Schwellen-Dosisleistung	
			$mr \cdot sec^{-1}$	$log(mr \cdot sec^{-1})$
1	normal	32	1,6—3,2	0,2—0,5
2	normal	33	2,0	0,3
3	normal	48	5,0—8,7	0,7—0,9
4	normal	54	5,0—8,7	0,7—0,9
5	kongenitale Hemeralopie	22	1000—1600	3,0—3,2
6	Retinitis pigmentosa	49	>7500	>3,9

Aus dem Physiologischen Institut der Universität Wien. H. BORNSCHEIN, R. PAPE und J. ZAKOVSKY.

Eingegangen am 7. März 1953.

[1]) BRANDES u. DORN: Wiedemanns Ann. **60**, 478 (1897).
[2]) HIMSTEDT, F., u. W. A. NAGEL: Festschr. Univ. Freiburg 1902, S. 259.
[3]) THIER, P. F. X.: Thesis. Utrecht 1933.
[4]) RUSHTON, R. H.: Trans. Ophthalm. Soc. U. Kingd. **58**, 136 (1938).
[5]) GOLDMANN, H., u. R. HAGEN: Ophthalmologica [Basel] **104**, 15 (1942).
[6]) GRAHAM, C. H., u. R. MARGARIA: Amer. J. Physiol. **113**, 299 (1935).
[7]) POLYAK, S.: The retina. Univ. Chicago Press 1941.
[8]) BOUMAN, M. A., u. H. A. VAN DER VELDEN: J. Opt. Soc. Amer. **38**, 231 (1948).

Besprechungen.

Handbuch der Mikroskopie in der Technik. Hrsg. von Dr. H. FREUND unter Mitwirkung zahlreicher Fachwissenschaftler. Bd. V: Mikroskopie des Holzes. Frankfurt a. M.: Umschau-Verlag. Teil 1: XLVI, 456 S. u. 334 Abb.; Teil 2: XLVI, 433 S. u. 262 Abb. DM 138.—.

Mit den beiden vorliegenden Bänden beginnt ein achtbändiges Handbuch zu erscheinen, das, gestützt auf die reichen Erfahrungen und Hilfsmittel der Leitz-Werke, wohl als erstes seiner Art die mikroskopische Untersuchungsmethodik als Hilfsmittel der industriellen Forschung und der Betriebskontrolle in den Laboratorien der Fabriken dem Praktiker in umfassender Weise zugänglich machen will, daneben aber auch den theoretischen Wissenschaften reiche Hilfe wird leisten können. Daß man in der Abgrenzung des Stoffes nicht ängstlich ist, zeigt schon der 1. Beitrag: Eine fesselnd geschriebene „Geschichte der Anatomie des Holzes" von TH. SCHMUKKER und G. LINNEMANN. Es folgt ein wichtiger Beitrag über die Mikroskopie des Holzes von BR. HUBER aus dem in der Holzanatomie zur Zeit führenden forstbotanischen Institut in München. Er behandelt neben der systematischen Zugehörigkeit und der Bestimmung der Holzeigenschaften auch die vom Verf. besonders gepflegte Jahrringchronologie. Der nächste

Beitrag über die Anatomie der mitteleuropäischen Gehölzrinden (mit einem mikrophotographischen Atlas) von W. HOLDHEIDE wird besonders dankbar begrüßt werden, da dieses Gebiet seit HÖHNEL (1882) kaum bearbeitet worden ist, und der Wunsch, die Gehölzrinden, z. B. auch im fossilen Zustand, sicher bestimmen zu können, immer dringender wurde. Dann behandelt H. ZIEGENSPECK den submikroskopischen Bau des Holzes. Die folgenden Beiträge sind den mehr technischen Kapiteln gewidmet, nämlich der Mikroskopie in der Holzverarbeitungstechnik (H. v. PECHMANN), der Mikroskopie der Holzfaser (R. RUNKEL), der Bestimmung der Faserlänge von Zellstoffen (G. JAYME und M. HARDERS-STEINHÄUSER), der Mikroskopie des Papiers und seiner Rohstoffe (E. LIEBERT) und des zersetzten und fossilisierten Holzes (W. MÜLLER-STOLL; hier wird auch die Paläontologie stark betont). Abschnitte über die holzbewohnenden und holzzerstörenden Pilze (W. BAVENDAMM) und die technisch schädlichen Käfer (H. SCHMIDT) beschließen den Doppelband. Natürlich sind die Beiträge nicht ganz gleichartig durchgeführt. Werden in dem einen Arbeitsverfahren und Bestimmungsschlüssel sehr eingehend mitgeteilt, begnügen sich andere mit der Hervorhebung der Grundzüge und verweisen im übrigen auf die angeführte Literatur. Die Ausstattung ist mit etwa 600 zum Teil bunten Mikrophotographien vorzüglich, ohne freilich immer davon überzeugen zu können, daß die Mikrophotograhie besser sei als eine sorgfältige, klare Zeichnung. Der Preis ist dem Aufwand entsprechend hoch, was vor allem derjenige bedauern wird, der mit dem Etat eines Universitätsinstituts haushalten muß. Doch darf man nicht verkennen, daß Darstellungen wie der „Rindenatlas" eben nur bei einem hohen Aufwand an bildlichen Wiedergaben möglich sind.

Eingegangen am 3. März 1952. F. FIRBAS (Göttingen).

Burger, Martin: Bacterial Polysaccharides. 1. Aufl. Springfield: Charles C. Thomas 1950. 272 S., $ 6.00.

Daß manche Bakterien Polysaccharide aufbauen und an ihre Umgebung abgeben können, ist lange bekannt und lange wenig beachtet worden. Das älteste Beispiel für diese synthetische Fähigkeit der Bakterienzelle und ein besonders augenfälliges dazu ist die gelegentlich in Zuckerfabriken beobachtete Umwandlung von Rohrzucker in schleimige Dextrane durch *Leuconostoc mesenteroides*. Besonderes Interesse und eingehende Bearbeitung haben die bakteriellen Polysaccharide erst in neuester Zeit gefunden, seit man durch die grundlegenden Arbeiten von HEIDELBERGER, AVERY und GOEBEL auf die serologisch bedeutsame Rolle der Pneumokokkenpolysaccharide aufmerksam geworden ist. Die Pneumokokken gehören zu den kapselbildenden Mikroorganismen. Ihre Kapselsubstanz besteht vorwiegend aus Polysacchariden, die dadurch bemerkenswert sind, daß sie die serologische Spezifität der verschiedenen Pneumokokkentypen determinieren. Sie wirken teils allein, teils in Kombination mit Protein als Antigene, die bei der Maus und nach manchen Angaben auch beim Menschen eine aktive Immunisierung gegen den Erzeuger des betreffenden Polysaccharides hervorrufen. Die Kapsel schützt die Pneumokokken vor der Phagozytose des Wirtsorganismus. Kapselfreie Stämme sind nicht virulent. Seit DUBOS gefunden hat, daß die Kapsel durch bestimmte Enzyme abgebaut wird, hat es nicht an Versuchen gefehlt, durch einen fermentativen Kapselabbau in vivo die Auswirkungen einer Pneumokokkeninfektion zu verhindern. Die weiten Perspektiven, die sich mit diesen Befunden für die Therapie der Infektionskrankheiten zu eröffnen scheinen, haben eine Fülle von Untersuchungen ausgelöst, die keineswegs auf die Pneumokokken beschränkt geblieben sind. So liegt heute ein umfangreiches Tatsachenmaterial über die Polysaccharide der pathogenen Bakterien vor, das schwer übersehbar und zum Teil an wenig zugänglicher Stelle veröffentlicht ist. Hier zu sammeln, zu sichten und das bisher Erreichte zusammenfassend darzustellen, war eine dringende Aufgabe. Ihre Lösung ist dem Verf. des vorliegenden Buches gut gelungen. Der Stoff der BURGERschen Monographie beschränkt sich auf Polysaccharide, die in irgendeiner Beziehung zur Infektion oder Immunisierung stehen, also praktisch auf die Polysaccharide pathogener Bakterien. Den Polysacchariden der einzelnen Bakteriengruppen, dreizehn insgesamt, ist jeweils ein Kapitel gewidmet, in dem nach einer kurzen, auch historisches berücksichtigenden Charakterisierung der betreffenden Mikrobengruppe die chemischen und immunologischen Eigenschaften ihrer Polysaccharide, belegt durch ausführliche Literaturangaben, geschildert werden. Daß dabei das immunologische Verhalten im Mittelpunkt steht, entspricht dem augenblicklichen Entwicklungsstand des Gebietes, das chemisch weitgehend Neuland ist. Ein ausführlicher Anhang bringt präparative Vorschriften für die Gewinnung der einzelnen Polysaccharide. Das Buch füllt eine Lücke in der Fachliteratur. Dadurch, daß es das bisher Erreichte kritisch, knapp und zugleich recht erschöpfend unter Anführung der wichtigsten Literatur zusammenfaßt, ist es nicht nur dem über bakterielle Polysaccharide arbeitenden Forscher ein guter Helfer, sondern wird auch denen, die dem Gebiet ferner stehen, manche Anregung bringen.

Eingegangen am 22. April 1952. H. BROCKMANN (Göttingen).

De Bruyne, N. A., and R. Houwink: Adhesion and Adhesives. New York-Amsterdam-London-Brüssel: Elsevier Publ. Comp. 1951. XV, 517 S. u. 205 Abb. 70 s.

In neun von holländischen, amerikanischen, englischen Experten geschriebenen Kapiteln wird kurz Theorie und moderne Praxis der Klebstoffe zusammengestellt. Die theoretischen Kapitel umfassen: Adhäsion und Benetzen, chemische Kräfte, Fließgesetze in Anwendung auf Klebstoffe, mechanische Spannung zwischen zusammengeklebten Flächen; die praktischen: Tierische Leime, Pflanzliche Leime, Kunststoffe, bituminöse Kitte, Wasserglas (das umfangreichste Kapitel, dem überraschenden Umstande entsprechend, daß es wenigstens in USA. das Hauptklebemittel für Verpackungskartons usw. ist), Cemente und andere anorganische Kitte (auch Zahnkitte), Weichlöten. Den Abschluß macht eine Zusammenfassung der technischen Prüfungsmethoden. Jedes Kapitel schließt mit einer Literaturzusammenstellung.

Die theoretischen Kapitel belehren kurz über die Grundlagen der Lehre von der Oberflächenspannung usw., machen dem Praktiker klar, worauf es ankommt, wie er prüfen muß, was im praktischen Teil auch mitunter benutzt wird, am meisten noch beim Weichlöten, wo die theoretischen Spannungsbetrachtungen (dicke oder dünne Schicht, schiefe oder gerade Beanspruchung, Grad der Überlappung usw.) direkt verwertbar sind. Im übrigen sind die zahlreichen Tabellen im praktischen Teil rein empirischer Natur. Die Praxis hat eben längst bei den höchstindividuellen Eigenschaften der Klebstoffe durch Erfahrung alle wesentlichen Bedingungen (z. B. Schichtdicke, Konzentration, chemische Veränderungen, Temperatur usw.) gefunden, und die Theorie kann nur bei neuen Entwicklungen (Kunststoffe!) die allgemeine Richtung weisen, versagt aber zahlenmäßig vollständig. Daß ein von Spezialfachleuten geschriebenes Buch für den Praktiker von größtem Wert sein muß, ist klar, aber auch der Nichtfachmann wird eine Fülle merkwürdiger Tatsachen finden, so daß die Lektüre sehr lohnend ist. H. v. WARTENBERG (Göttingen).

Eingegangen am 20. Februar 1952.

Fabry, Richard: Bodenuntersuchungen im Gelände. Hrsg. v. JOSEF L. LUTZ. München: Carl Hanser 1950. 141 S., 3 Farbtafeln, 24 Tab. u. 13 Abb. DM 5.—.

Das Buch ist ganz auf die Arbeit im Gelände abgestellt. Methodisch wird dabei das Studium der „Bodenkunde für Schule und Praxis" vom gleichen Verf. vorausgesetzt. Die Einteilung in sechs verschiedene Arbeitsgänge zerlegt die Bodenaufnahme in selbständige Teilaufgaben, die überwiegend draußen auf dem Feld an Ort und Stelle durchgeführt werden können. Die im Laboratorium vorzunehmende Ergänzungsarbeit dient vor allem der Festigung der Beobachtung, dem Ausbau der Profilbeschreibung und der Bodenkartierung. Durch die klare Gliederung des Stoffes und durch die Aufstellung von Tabellen und Beurteilungsrahmen wird das Buch zu einem wertvollen Ratgeber und Helfer für jeden im Gelände arbeitenden Bodenkundler und erst recht für solche, die sich mit der praktischen Bodenkunde im Gelände befassen möchten. Dabei wird die bereits im Buch „Bodenkunde für Schule und Praxis" vertretene Auffassung, daß der Boden in erster Linie als ein organischer Teil der Landschaft gesehen werden darf, noch stärker hervorgehoben. Begrüßt wird die Aufnahme der GÖRBINGschen Spatendiagnose und der Bestimmung der Humusformen in das Arbeitsbuch, das in Verbindung mit dem Handbuch in der Hand eines praktischen Bodenkundlers nicht fehlen dürfte. SCHEFFER (Göttingen).

Eingegangen am 8. März 1952.

Verantwortlich für den Textteil: Prof. Dr. Ernst Lamla, Göttingen. — Springer-Verlag, Berlin · Göttingen · Heidelberg.
Druck der Universitätsdruckerei H. Stürtz AG., Würzburg.

Physiologische Chemie

Ein Lehr- und Handbuch für Ärzte, Biologen und Chemiker

Hervorgegangen aus dem Lehrbuch der physiologischen Chemie

von

Olof Hammarsten

In zwei Bänden

Erster Band

Die Stoffe

Herausgegeben von

B. Flaschenträger
Alexandria

Unter Mitwirkung von

E. Lehnartz
Münster i. Westf.

Bearbeitet von D. Ackermann, G. Blix, H. Bredereck, P. Brigl†, A. Butenandt, K. Felix, B. Flaschenträger, F. Flury†, K. Freudenberg, K. Gemeinhardt, W. Grassmann, Chr. Grundmann, F. Holtz, E. Klenk, F. Knoop†, H. Kraut, W. Kuhn, H. Müller, Th. Ploetz, F. Schneider, G. Schramm, W. Siedel, T. Thunberg, J. Trupke, R. Weidenhagen, Ä. Weischer, K. Zeile.

Mit 93 Textabbildungen. VIII, 1600 Seiten. 1951. Ganzleinen DM 198.—

Inhaltsübersicht:

A. Einleitung. Von F. Knoop†. — **B. Physikalisch-chemische Grundlagen biologischer Vorgänge.** Von W. Kuhn. I. Allgemeines über Atom- und Molekülbau sowie Radioaktivität und Röntgenstrahlen. II. Äußere Elektronenhülle in Atomen und Molekülen. III. Chemische Thermodynamik, chemisches Gleichgewicht. IV. Elektrische Potentiale, Elektrolyte. V. Grenzflächen der Zelle und ihre Eigenschaften. Va. Durchlässigkeit von Membranen und Membrangleichgewichte. Vb. Oberflächenspannung. VI. Kolloidaler Zustand. VII. Die Zelle als physikalisch-chemisches System. — **C. Die anorganischen und organischen Bau-, Betriebs- und Schlackenstoffe.** Einteilung der Stoffe. Zusammensetzung des Menschen. Von B. Flaschenträger. I. Wasser. Von F. Holtz. II. Mineralstoffe. Von F. Holtz und B. Flaschenträger. III. Kohlenhydrate. I. Zucker und Verwandte. Von P. Brigl† und Th. Ploetz. 2. Polysaccharide. Von Th. Ploetz und K. Freudenberg. IV. Fette und Lipoide (Lipide). 1. Die eigentlichen Fette. 2. Phosphatide. 3. Zuckerhaltige Lipoide. 4. Wachse und andere Fettgemengteile. Von E. Klenk. 5. Steroide. Von A. Butenandt und G. Schramm. 6. Carotinoide. Von Chr. Grundmann. V. Eiweißstoffe und ihre Abbaustufen. 1. Einleitung. Von W. Grassmann. 2. Aminosäuren und Peptide. Von W. Grassmann, F. Schneider und J. Trupke. 3. Eiweißstoffe. Von G. Blix, K. Felix, W. Grassmann und J. Trupke. 4. Tierische Basen. Von D. Ackermann. VI. Purin- und Pyrimidinverbindungen. Von H. Bredereck. 1. Purine. 2. Pyrimidine. 3. Vitamin B_1, Aneurin. 4. Pterine. 5. Nucleinsäuren. 6. Nucleinsäurespaltende Fermente (=Nucleasen). VII. Pyrrolfarbstoffe. 1. Blutfarbstoffe, Häminfermente, Zellhämine, natürliche Porphyrine. Von K. Zeile. 2. Gallenfarbstoffe. Von W. Siedel. 3. Blattfarbstoffe. Von K. Zeile. 4. Prodigiosin. Von K. Zeile. VIII. Enzyme. 1. Allgemeiner Teil. Von W. Grassmann und J. Trupke. 2. Spezieller Teil. Von W. Grassmann, H. Kraut, H. Müller, Th. Ploetz, T. Thunberg, R. Weidenhagen und Ä. Weischer. IX. Anhang: Tierische Gifte. Von F. Flury† und K. Gemeinhardt. Namen- und Sachverzeichnis. Von J. Trupke.

Das von den Fachkreisen lange und schmerzlich erwartete, repräsentative Werk über Physiologische Chemie beginnt jetzt zu erscheinen. Hervorgewachsen aus dem zu seiner Zeit hervorragenden Lehrbuch von Olof Hammarsten, hat es unter der Hand seiner Herausgeber eine eigene Form gefunden. Festgehalten wurde an der Trennung in zwei Teile, von denen der erste, zunächst erscheinende, die chemischen Bausteine der Organismenwelt behandelt, während die Schilderung der chemischen Umsetzungen, also der funktionellen Vorgänge, dem in Vorbereitung befindlichen zweiten Band vorbehalten bleibt. Wie ein Blick auf das Inhaltsverzeichnis lehrt, sind zur Bearbeitung der einzelnen Abschnitte jeweils diejenigen Forscher herangezogen worden, die sich bei der Entwicklung der betreffenden Gebiete einen besonderen Ruf erworben haben. Ihre Leistung, unter den ungeheuer erschwerten Bedingungen der Nachkriegszeit die umfangreiche Literatur der letzten zehn Jahre der ursprünglichen, von den Bomben vernichteten ersten Fassung organisch einverleibt zu haben, kann nicht hoch genug gewürdigt werden. — Besondere Beachtung verdient das umfangreiche Register, in dem nicht nur Namen der Autoren und Stichwörter, sondern auch die im Text behandelten Literaturquellen nachgewiesen werden.

Zweiter Band:

Der Stoffwechsel

In Vorbereitung.

SPRINGER-VERLAG / BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

Hoppe-Seyler/Thierfelder

Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse

Für Ärzte, Biologen und Chemiker

Zehnte Auflage. Herausgegeben von Prof. Dr. Dr. **Konrad Lang,** Direktor des Physiol.-Chemischen Instituts der Universität Mainz und Prof. Dr. **Emil Lehnartz,** Direktor des Physiol.-Chemischen Instituts der Universität Münster i. Westf. unter Mitarbeit von Privatdozent Dr. **Günther Siebert,** Mainz. In fünf Bänden.

Etwa Ende Juni 1953 wird erscheinen:

Erster Band: **Allgemeine Untersuchungsmethoden 1. Teil**

Mit etwa 502 Abbildungen. Etwa 860 Seiten. 1953. **Bei Vorausbestellung bis zum Erscheinen Moleskin DM 148.—** Endgültiger Preis nach Erscheinen Moleskin DM 185.— Bei Verpflichtung zur Abnahme des gesamten Handbuches gilt der Vorbestellpreis auch nach Erscheinen des Bandes weiter als Subskriptionspreis.

Inhaltsübersicht: **Untersuchung von Kristallen mit dem Polarisationsmikroskop.** Von A. Rittmann, Alexandria, und B. Flaschenträger, Alexandria. — **Mikromethodik.** Von H. Lieb, Graz, und W. Schöniger, Graz. — **Elektrophorese.** Von E. Wiedemann, Basel. — **Die Ultrazentrifuge.** Von E. Hellman, Uppsala (Schweden). — **Chromatographie.** Von H. M. Rauen, Frankfurt a. M. — **Die Gegenstromverteilung.** Von H. M. Rauen, Frankfurt a. M., und W. Stamm, Frankfurt a. M. — **Mikromethoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische.** Von L. Kofler †, Innsbruck. — **Absorption und Emission von Strahlung.** Von G. Kortüm und M. Kortüm-Seiler, Tübingen. — **Nephelometrie.** Von G. Kortüm und M. Kortüm-Seiler, Tübingen. — **Refraktometrie und Interferometrie.** Von G. Kortüm und M. Kortüm-Seiler, Tübingen. — **Polarimetrie.** Von G. Kortüm und M. Kortüm-Seiler, Tübingen. — **Elektrische Leitfähigkeit.** Von G. Schmid, Köln. — **Wasserstoffionenkonzentration.** Von F. Ender, Heidelberg. — **Colorimetrische Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration.** Von W. Esselborn, Darmstadt. — **Redoxpotentiale.** Von F. Ender, Heidelberg. — Namen- und Sachverzeichnis.

Bisher erschien:

Fünfter Band: **Untersuchung der Organe, Körperflüssigkeiten und Ausscheidungen**

Bearbeitet von F. Bruns, H. D. Cremer, W. Diemair, C. Dittmar, J. Führ, W. Geinitz, K. Gemeinhardt †, K. Hinsberg und G. Schmid. Mit 44 Abbildungen. IX, 938 Seiten. 1953. Moleskin DM 168.—. Bei Verpflichtung zur Abnahme des gesamten Handbuches Subskriptionspreis DM 134.40.

Inhaltsübersicht: **Untersuchung der Körperflüssigkeiten und Ausscheidungen:** Blut. Harn. Von K. Hinsberg, Düsseldorf. Liquor cerebrospinalis. Pathologische Flüssigkeitsansammlungen. Von K. Hinsberg und W. Geinitz, Düsseldorf. Speichel, Sputum. Von K. Hinsberg und G. Schmid, Düsseldorf. Magensaft und Mageninhalt. Darmsaft. Pankreassaft. Galle. Von K. Hinsberg und F. Bruns, Düsseldorf. Faeces. Von K. Hinsberg Düsseldorf, H. D. Cremer, Mainz. und G. Schmid, Düsseldorf. Konkremente. Von K. Hinsberg und W. Geinitz, Düsseldorf. **Untersuchung der Organe:** Von H. D. Cremer, Mainz, und J. Führ, Hamburg. Allgemeines und Normalwerte. Die einzelnen Organe: Leber, Niere und Harnorgane, Milz und lymphatische Gewebe, Lunge, Magen und Darm, Zentralnervensystem und periphere Nerven, Muskel, Herz und Uterus, Auge, Sexualorgane und Fortpflanzung, Haut, Hautsekrete, Haare und Hornsubstanzen, Bindegewebe, Fettgewebe und Gefäße. Knochen, Knochenmark, Knorpel, Gelenke und Gelenkflüssigkeit. Zähne. Innersekretorische Drüsen ausschließlich Hormone: Hypophyse, Schilddrüse, Nebenschilddrüsen, Thymusdrüse, Nebennieren, Pankreas, Drüsen ohne endokrine Funktion: Speicheldrüsen, Brustdrüse, Bürzeldrüse, Tränendrüse und Tränen. — **Untersuchung der Milch.** Von W. Diemair, Frankfurt a. M. — **Untersuchung von Tumoren.** Von C. Dittmar, Frankfurt a. M. — **Nachweis wichtiger Arzneimittel und Gifte.** Von K. Gemeinhardt †, Berlin.

Ferner sind vorgesehen:

Zweiter Band: **Allgemeine Untersuchungsmethoden,** 2. Teil.

Dritter Band: **Bausteine des Tierkörpers,** 1. Teil.

Vierter Band: **Bausteine des Tierkörpers,** 2. Teil.

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

Über Laborzentrifugen aus der Pirouettenreihe unterrichtet ein Prospekt der Phywe AG., Göttingen, der unser heutigen Ausgabe beiliegt. Außerdem liegt diesem Heft je ein Prospekt bei vom Springer-Verlag, Berlin · Göttingen · Heidelberg und vom Springer-Verlag, Wien.

Herausgeber und verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. Ernst Lamla, Göttingen. — Verantwortlich für den Anzeigenteil: Günter Holtz, Berlin W 35, Reichpietschufer 20. — Springer-Verlag, Berlin · Göttingen · Heidelberg. — Druck der Universitätsdruckerei H. Stürtz AG., Würzburg. — Printed in Germany.